

ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON CARL NEUBERG

C. C. NEUBERG, L. V. GILBERT, J. C. FOCKENHOF, A. C. J. GILBERT, P. NEUBERG

VIERTHE FOLGE

BAND 24. HEFT 2

DES GANZEN JAHRES 1897.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. G. RÖNTGEN, E. WARREN.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND E. PLANCK.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSEPLATZ 17.

*Beauftragte auf die „Annalen“ werden von allen Buchhändlern, die eine  
Anzeige von der Verlagsbuchhandlung erhalten, mit der Bitte um  
Lieferung (zu 2 Bänden) ersucht.*

1. W. Voigt. Betrachtungen über die komplizierteren Formen des Zeemaneffektes . . . . .	199
2. Carl Barns. Über die Verteilung der Kondensationskerne in staubfreier gesättigter Luft, und über ihre Beobachtungsmethoden . . . . .	239
3. Fritz Weigert. Über chemische Lichtwirkungen. II. Photochemisch sensibilisierte Gasreaktionen und eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung . . . . .	249
4. V. Welfrid Ekman. Über Resonanz durch Strahlung . . . . .	267
5. W. Voigt. Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Aragonit . . . . .	300
6. F. Leder. Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefenlampe und des Osmiums . . . . .	306
7. J. Herweg. Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen . . . . .	323
8. Paul Cermak. Der Peltiereffekt Eisen-Konstanten und Nickel-Kupfer zwischen 0° und 560° C. . . . .	351
9. P. Boedke. Über den Durchgang des Lichtes durch eine planparallele inhomogene Schicht . . . . .	367
10. Edward C. Franklin. Über den Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks . . . . .	36
11. E. Angerer. Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen . . . . .	379
12. G. Bakker. Bemerkung zu der Arbeit von K. Fuchs: „Direkte Ableitung einiger Kapillaritätsfunktionen“ . . . . .	391
13. Anna Stettenheimer. Eine absolute Messung des Zeemaneffektes . . . . .	394
14. R. Gans. Zur Oehscheschen Elektrodynamik . . . . .	397

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Währburg, Fleischerring 6.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen linker Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingeffügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 24.

### 1. *Betrachtungen über die komplizierteren Formen des Zeemaneffektes;* von W. Voigt.

#### 1. Problemstellung.

Die merkwürdige Gesetzmäßigkeit, die Hr. Runge<sup>1)</sup> bei den komplizierten Typen des Zeemaneffektes nachgewiesen hat, lenkt die Aufmerksamkeit erneut auf jene wunderbaren Phänomene. Zweifellos würde eine theoretische Begründung der Rungeschen Regel einen wichtigen Schritt vorwärts zur vollständigen Theorie der Zeemaneffekte bedeuten, und es werden gewiß schon Versuche in dieser Richtung gemacht worden sein. Bei der großen Wichtigkeit des Problems und bei den ganz außerordentlichen, seiner Lösung anscheinend entgegenstehenden Schwierigkeiten hat vielleicht die nachstehende Betrachtung, die das bescheidenere Ziel verfolgt, *die jetzt in ihren Gesetzmäßigkeiten weiter aufgeklärten Formen des Zeemaneffektes theoretisch einigermaßen verständlich zu machen*, ein gewisses Interesse.

Es ist bekannt, daß die *strenge* Elektronentheorie von Lorentz bisher nicht über das normale Triplet hinausführt. Auch der bekannte verallgemeinerte Lorentzsche Ansatz<sup>2)</sup>, der für die Elektronenbewegung beliebige Lagrangesche Koordinaten einführt und die Wirkung des Magnetfeldes nur dahin bestimmt, daß seine an den schwingenden Elektronen geleistete Arbeit verschwinden soll, hat kompliziertere Fälle vollständig, d. h. nach den Verhältnissen der Perioden, Polarisationen und Intensitäten, so viel mir bekannt, nicht zu erledigen gestattet.

Resultate von Interesse hat Robb<sup>3)</sup> in einer hier gearbeiteten Dissertation gewonnen, indem er eine Anzahl von

1) C. Runge, *Physik. Zeitschr.* 8. Nr. 8. 1907.

2) H. A. Lorentz, *Wied. Ann.* 63. p. 278. 1897.

3) A. A. Robb, *Götting. Diss.* 1904; *Ann. d. Phys.* 15. p. 107. 1904.

(zwei oder vier) Elektronen bei ihren Bewegungen durch eine Bedingung gekoppelt annahm, die durch eine homogene Funktion zweiten Grades in deren Koordinaten dargestellt ist. Er fand, daß diese Systeme Zeemaneffekte in Form von Quintetten und Nonetten liefern, die mit beobachteten Typen große Ähnlichkeit zeigen. Die hauptsächlich bei Robb übrig bleibende Schwierigkeit ist die, daß *Bedingungen zweiten Grades* für die Theorie der *Fortpflanzung* des Lichtes allem Anschein nach unzulässig sind, da sie dem bisher allgemein bestätigten Prinzip der Superposition widersprechen. Man wird deshalb fürs erste wohl auf dem von Hrn. Robb verfolgten Wege nicht weitergehen.

Eine vergrößerte Fruchtbarkeit gewinnt der allgemeine Lorentzsche Ansatz, wenn man die *Forderung der Isotropie der schwingenden Gebilde* aufgibt und demgemäß eine Orientierung derselben im Magnetfelde annimmt. Meines Erachtens wird dergleichen schon durch die einfache Tatsache gefordert, daß zahlreiche Triplets nicht die normalen Intensitätsverhältnisse (Mittellinie doppelt so stark wie die äußeren) zeigen. Dies läßt sich innerhalb der elementaren Theorie kaum anders erklären, als durch die Annahme, daß die auf die Elektronen wirkende Widerstandskraft keine kugelige Symmetrie um die Ruhelage hat, und daß die Richtung ihres größten oder kleinsten Wertes sich parallel den magnetischen Kraftlinien einstellt.<sup>1)</sup> Es erklären sich daraus dann beiläufig auch leicht die bekannten Beobachtungen von Egoroff und Georgiewsky.<sup>2)</sup>

Daß unter Aufgeben der Isotropie der schwingenden Gebilde sich Ansätze bilden lassen, die den beobachteten komplizierteren Typen entsprechen, habe ich seinerzeit gezeigt.<sup>3)</sup> Diese Ansätze weichen formell von dem Lorentzschen etwas ab, doch kann man auch von dem letzteren ausgehend bei Aufgabe der Forderung der Isotropie zu analogen Resultaten gelangen, und ich will hier an ihn anknüpfen. Dabei werde ich, wie früher jederzeit, den *Absorptionsvorgang* behandeln, da aus den für *diesen* geltenden Gleichungen sich auch die

1) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 290. 1899.

2) N. Egoroff u. N. Georgiewsky, Compt. rend. 124. p. 949. 1897.

3) W. Voigt, Wied. Ann. 68. p. 352. 1899.



Intensitätsverhältnisse der Komponenten bestimmen; die für die Emission maßgebenden Gleichungen des frei schwingenden Systems sagen darüber nichts aus, solange man nicht eine Annahme über den Anfangszustand macht — dergleichen natürlich sehr willkürlich sein würde.

Bei der Theorie von Robb sind Schwingungen parallel und normal zum Magnetfeld gekoppelt. Dies würde im allgemeinen verlangen, daß eine einfallende Schwingung der einen Art solche der anderen Art erregte. Dergleichen ist meines Wissens nie beobachtet, allerdings wohl auch noch nicht systematisch untersucht, — wie denn die Beobachtung des inversen Zeemaneffektes wegen der offenliegenden Schwierigkeiten weniger gefördert ist, als die des direkten. Jedenfalls bietet die Einführung solcher Koppelungen bei dem Vorgang der Fortpflanzung von Schwingungen wegen der Symmetrieverhältnisse Schwierigkeiten und soll daher hier unterbleiben. Es lassen sich dann die Schwingungen parallel und senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gesondert behandeln.

Indem demgemäß unten verfahren wird, soll untersucht werden, welche allgemeinen Gesetze der Zerlegung von Absorptionslinien im Magnetfelde aus dem, wie gesagt, modifizierten Lorentzschen Ansatz folgen, sowie, welche Schlüsse aus den festgestellten Eigenschaften der komplizierteren Zeemaneffekte auf die Parameter dieses Ansatzes und somit auf die Umstände gezogen werden können, unter denen sich die Elektronen bei ihnen bewegen.

Zu diesen Gesetzmäßigkeiten gehören z. B. die Erfahrungen, daß die Komponenten der Absorptionslinien in jeder der beiden parallel den magnetischen Kraftlinien fortschreitenden Wellen häufig zentrisch symmetrisch, ja äquidistant angeordnet sind, dabei aber unsymmetrische Intensitätsverteilung besitzen.<sup>1)</sup> Ganz besondere Wichtigkeit besitzt die Rungesche Regel, wonach die Abstände aller Komponenten einer Zerlegung von der ursprünglichen Lage einer Linie durch Vielfache desselben Bruchteiles des Normalabstandes (der sich aus dem bekannten Verhältnis  $e/m$  berechnet) gegeben sind.

1) Vgl. hierzu z. B. W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens, Hall. Diss. 1907.



Dabei bezeichnen die oberen Indizes Differentialquotienten nach der Zeit; die  $h_{jk}$  für  $j \leq k$  sind lineäre Funktionen der magnetischen Feldstärke, die  $h_{jj} = h$  sind Dämpfungskonstanten und vom Magnetfeld unabhängig,  $Z$  ist die Komponente des schwingenden elektrischen Feldes.

Für die zu den Kraftlinien *normalen* Schwingungen kann man analog setzen

[illegible]

wozu man im Interesse der Symmetrie fügen kann

$$(3) \quad g_{jj} = g, \quad g_{jk} = +g_{kj}.$$

Dieser Ansatz trägt der Gleichwertigkeit der  $X$ - und  $Y$ -Richtung Rechnung.

Was die Bedeutung der Symbole in (2) angeht, so bezeichnen  $X$  und  $Y$  die Komponenten des elektrischen Feldes der Lichtwelle; die  $f_{ii} = f$  sind Dämpfungskonstanten und vom Magnetfeld unabhängig; die übrigen  $f_{ik}$  und sämtliche  $g_{jk}$  können nach der Erfahrung als der Stärke des magnetischen Feldes proportional angesehen werden. Von ihnen stellen die  $g_{ii} = g$  die Wirkung dar, welche die elementare Lorentzsche Theorie allein berücksichtigt. Alle  $f_{jk}$  und  $g_{jk}$  mit  $j \geq k$  stellen Koppelungen dar, wie sie dem verallgemeinerten Lorentzschcn Ansatz entsprechen, und zwar ersichtlich von zwei verschiedenen Typen, die als erster und zweiter bezeichnet werden mögen.

Verschwanden in (1) und (2) die Koppelungen, so bleiben die Formeln übrig, welche das Triplet ergeben; die Gleichheit aller  $g_{jj} = g$  entspricht der Bedeutung (Ladung mal Feldstärke), welche dieser Parameter in der Theorie des Triplets hat, wobei vorausgesetzt ist, daß die Koppelung auf seinen Wert keinen Einfluß hat.

Faßt man alle entsprechenden Gleichungen der beiden Systeme von (2) mit den Faktoren 1 und  $\pm i$  zusammen und setzt kurz

$$(4) \quad x_h \pm i y_h = \zeta_h, \quad X \pm i Y = Z,$$

so erhält man

$$(5) \quad \begin{cases} m \zeta'_1 + k \zeta_1 + f_{11} \zeta'_1 + f_{12} \zeta'_2 + \dots \mp i (g_{11} \zeta'_1 + g_{12} \zeta'_2 + \dots) = e Z, \\ m \zeta'_2 + k \zeta_2 + f_{21} \zeta'_1 + f_{22} \zeta'_2 + \dots \mp i (g_{21} \zeta'_1 + g_{22} \zeta'_2 + \dots) = e Z, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

oder indem man noch abkürzt

$$(6) \quad f_{jk} \mp i g_{jk} = h_{jk},$$

auch

$$(7) \quad \begin{cases} m \zeta''_1 + k \zeta_1 + h_{11} \zeta'_1 + h_{12} \zeta'_2 + \dots = e Z, \\ m \zeta''_2 + k \zeta_2 + h_{21} \zeta'_1 + h_{22} \zeta'_2 + \dots = e Z, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

Dies System ist übereinstimmend mit (1), abgesehen davon, daß die  $h_{jk}$  jetzt komplex sind. Und zwar ist

$$(8) \quad h_{jj} = f \mp i g = h,$$

und sind  $i h_{jk}$  und  $i h_{kj}$  konjugiert komplex; sie werden rein imaginär, wenn die  $g_{jk}$  und damit die Koppelungen zweiter Art verschwinden.

Auf dieser formalen Übereinstimmung von (1) und (7) beruht, daß man die Schwingungen parallel und normal zu den Kraftlinien eine Strecke Weges zugleich behandeln kann.

Führt man komplexe Lösungen von der Frequenz  $\nu$  für die  $z_h$  bzw.  $\zeta_h$  ein und setzt kurz

$$(9) \quad k + i h \nu - m \nu^2 = p,$$

so erhält man

$$(10) \quad \begin{cases} p z_1 + i h_{12} \nu z_2 + i h_{13} \nu z_3 + \dots = e Z, \\ i h_{21} \nu z_1 + p z_2 + i h_{23} \nu z_3 + \dots = e Z, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

und analog für die  $\zeta_h$  und  $Z$ .

Aus diesen Gleichungen sind die  $z_h$  bzw.  $\zeta_h$  zu berechnen.

$$4 \pi \alpha e \sum z_h = P Z \text{ bzw. } 4 \pi \alpha e \sum \zeta_h = \Pi Z,$$

unter  $\alpha$  die Zahl der Elektronengruppen der betrachteten Art in der Volumeneinheit verstanden, stellen die auf ihnen beruhenden (komplexen) Teilpolarisationen für das Medium dar.

Die Faktoren  $P$  und  $\Pi$  stehen im engen Zusammenhang mit den komplexen Brechungsindizes gewisser in dem betrachteten Körper im Magnetfeld fortgepflanzten Wellen.

Wir bezeichnen die ebene homogene Welle, die (elektrisch) parallel den Kraftlinien des Feldes schwingt und sich normal zu denselben fortpflanzt, weiterhin stets kurz als die  $z$ -Welle, und charakterisieren Funktionen, die sich auf sie beziehen, durch den unteren Index  $z$ . Dann gilt für den komplexen Brechungsindex  $n_z$  dieser  $z$ -Welle die Gleichung  $Z(n_z^2 - 1 - P) = 0$ , woraus, da  $Z$  nicht verschwinden soll, folgt:

$$(11) \quad n_z^2 = 1 + P.$$

Wir bezeichnen ferner eine ebene homogene Welle, die normal zu den Kraftlinien des Feldes schwingt und sich ihnen parallel fortpflanzt, weiterhin kurz als eine  $\zeta$ -Welle und charakterisieren die auf sie bezüglichen Funktionen durch den Index  $\zeta$ . Dann gilt für diese  $\zeta$ -Welle die Beziehung  $Z(n_\zeta^2 - 1 - \Pi) = 0$ , die durch das Verschwinden jedes der beiden Faktoren erfüllt werden kann, denn  $Z = X \pm iY$  kann verschwinden, ohne daß die Welle aufhört, zu existieren. Wegen des doppelten Vorzeichens, das nach (6) und (8) auch in  $\Pi$  vorhanden ist, drückt die letzte Gleichung die Existenz zweier  $\zeta$ -Wellen mit verschiedenen  $n_\zeta$  aus. Für die eine (1) ist  $X - iY = 0$ , d. h. die Schwingung rechtsrotierend zirkular; für sie muß  $n_1^2 - 1 - \Pi$  mit dem oberen Zeichen in  $\Pi$  verschwinden; für die andere (2) ist  $X + iY = 0$ , d. h. die Schwingung links rotierend zirkular; für sie muß  $n_2^2 - 1 - \Pi$  mit dem unteren Zeichen in  $\Pi$  verschwinden. Wir fassen beides zusammen in die eine Formel

$$(12) \quad n_\zeta^2 = 1 + \Pi,$$

in der die zwei Vorzeichen, so wie vorstehend gesagt, in Anwendung zu bringen sind.

Nun ist  $n = n(1 - i\kappa)$ , unter  $n$  den reellen Brechungsindex, unter  $\kappa$  den Absorptionsindex verstanden; es folgt so nach, wenn man den imaginären Teil einer Größe durch vorgesetztes  $J$  bezeichnet:

$$(13) \quad (2n^2\kappa)_z = -JP, \quad (2n^2\kappa)_\zeta = -J\Pi.$$

Ist  $n$  wenig von Eins verschieden, wie wir im allgemeinen annehmen wollen, so folgt hieraus sofort der für die Beobachtung maßgebende Absorptionskoeffizient  $n_z\kappa_z$  bzw.  $n_\zeta\kappa_\zeta$ .

Für die normal zu den Kraftlinien fortschreitende Welle, in der die Schwingungen gleichfalls normal zu den Kraftlinien liegen, und die die  $s$ -Welle heißen möge, ergibt sich bekanntlich der komplexe Brechungsindex  $n$ , durch die Formel

$$(14) \quad \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right);$$

wegen  $n = n(1 - ik)$  gibt dies

$$\frac{1 + 2i\kappa_s - \kappa_s^2}{n_s^2(1 + \kappa_s^2)^2} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1 + 2i\kappa_1 - \kappa_1^2}{n_1^2(1 + \kappa_1^2)^2} + \frac{1 + 2i\kappa_2 - \kappa_2^2}{n_2^2(1 + \kappa_2^2)^2} \right].$$

Ist sonach, wie in unserem Falle anzunehmen erlaubt,  $\kappa^2$  klein neben Eins und  $n$  wenig von Eins verschieden, so berechnet sich der Absorptionskoeffizient der letztgenannten linear polarisierten  $s$ -Welle in Annäherung durch das arithmetische Mittel der Absorptionen der beiden vorher behandelten zirkularen  $\zeta$ -Wellen. Wir können sonach die Diskussion des gesamten Zeemaneffektes bei der hauptsächlich geübten Beobachtung normal zu den Kraftlinien an die relativ bequemen Ausdrücke für  $n^2$  und  $n^2$  anknüpfen.

### 3. Entwicklung der Ausdrücke für die Absorptionskoeffizienten.

Die Ausdrücke  $P$  bzw.  $\Pi$  erhalten als Nenner die Determinante  $D$  des Gleichungssystems (10), welche lautet

$$(15) \quad D = \begin{vmatrix} p & ih_{12}v & ih_{13}v & \dots \\ ih_{21}v & p & ih_{23}v & \dots \\ ih_{31}v & ih_{32}v & p & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}.$$

Da  $ih_{jk}$  und  $ih_{kj}$  konjugiert komplex sind, so ist  $D$  eine Funktion  $q^{\text{ten}}$  Grades von  $p$  mit reellen Koeffizienten, wobei  $q$  die Anzahl der gekoppelten Elektronen bezeichnet. Den Zähler von  $P$  bzw.  $\Pi$  bildet bis auf den irrelevanten Faktor  $F = 4\pi\alpha e^3$  die Summe aller Unterdeterminanten  $D_{mn}$  ( $q-1$ ten Grades von  $D$ ). Diese Summe ist eine Funktion ( $q-1$ ten Grades von  $p$  mit gleichfalls reellen Koeffizienten; denn wenn  $ih_{jk}$  und  $ih_{kj}$  konjugiert komplex sind, gilt das gleiche (abgesehen von dem Vorkommen von  $p$ , das in beiden dasselbe ist) von  $D_{mn}$  und  $D_{nm}$ ; ihre Summe ist demgemäß reell.

Die Gleichung  $D = 0$  gibt für  $p/v$  nur reelle Wurzeln. Sie resultiert nämlich aus (10), wenn  $Z = 0$  ist, also das Elek-

tronensystem frei schwingt. Faßt man aber die betreffenden Gleichungen mit den zu  $z_1, z_2 \dots$  konjugierten Größen  $\bar{z}_1, \bar{z}_2, \dots$  zusammen<sup>1)</sup>, so resultiert

$$(16) \quad p(z_1 \bar{z}_1 + z_2 \bar{z}_2 + \dots) + \nu(i h_{12} z_2 \bar{z}_1 + i h_{21} z_1 \bar{z}_2 + \dots) = 0,$$

und hier ist der Faktor von  $p$ , wie der von  $\nu$  reell, somit auch  $p/\nu$  reell. Schreibt man diese Gleichung

$$p + \nu R = 0$$

und setzt für  $p$  seinen Wert aus (9) ein, so ergibt sich eine Gleichung für  $\nu$ , nämlich

$$(17) \quad (k + i h \nu - m \nu^2) + \nu R = 0.$$

Ist  $h=0$ , so schwingt das freie System ohne Dämpfung, wie das bei Lorentz und Runge vorausgesetzt ist; dann liefert die Gleichung für  $\nu$  reelle Wurzeln. In diesem Falle folgen also aus  $D=0$  auch für  $\nu$  nur reelle Werte.

Da die Gleichung  $D=0$  nur reelle Wurzeln für  $p/\nu$  hat, so kann man die Funktionen  $P$  und  $\Pi$  in Partialbrüche zerlegen nach dem Schema

$$(18) \quad P = \frac{Q_1}{p + R_1 \nu} + \frac{Q_2}{p + R_2 \nu} + \dots,$$

wobei die  $Q_n$  und die  $R_n$  sämtlich reell sind und  $p$  nicht enthalten. Und da

$$p = k - m \nu^2 + i h \nu = H + i h \nu$$

und für die  $z$ -Welle  $h$  reell ist, so erhält man wegen

$$(2n^2 x)_z = -JP$$

$$(19) \quad (2n^2 x)_z = h \nu \left[ \frac{Q_1}{(H + R_1 \nu)^2 + h^2 \nu^2} + \frac{Q_2}{(H + R_2 \nu)^2 + h^2 \nu^2} + \dots \right].$$

Der Ausdruck für  $\Pi$  stimmt mit dem für  $P$  formal überein, er soll auch durch dieselben Buchstaben wiedergegeben werden, da die  $Q_n, R_n$ , sowie auch  $p$ , sich in den Konstanten  $h_{jk}$  ganz genau gleich ausdrücken. Dabei ist aber zu beachten, daß die Parameter  $h_{jk}$  selbst bei der  $z$ - und der  $\zeta$ -Welle verschiedene Bedeutung haben, in  $P$  reell, in  $\Pi$  komplex sind. Speziell hat für die  $\zeta$ -Wellen  $h$  selbst die Bedeutung  $f \mp i g$ , wo  $f$  die Dämpfungskonstante,  $g$  das Maß der direkten Wirkung

1) Ähnlich bei C. Runge, vgl. Kayser, Spektroskopie 2. p. 638. Leipzig 1902.



des Feldes auf das einzelne Elektron ist. Verglichen mit  $P$  steht somit in  $\Pi$   $f$  an Stelle von  $h$ , an Stelle von  $H$  aber  $K = k \pm g\nu - m\nu^2$ , so daß für die  $\zeta$ -Wellen resultiert

$$(20) \quad (2n^2\kappa)_\zeta = f\nu \left[ \frac{Q_1}{(K + R_1\nu)^2 + f^2\nu^2} + \frac{Q_2}{(K + R_2\nu)^2 + f^2\nu^2} + \dots \right].$$

Jedes Glied in den Formeln (19) und (20) stellt einen Absorptionsstreifen dar, der bei den faktischen Kleinheitsverhältnissen der  $f$  und  $k$  nahe bei derjenigen Frequenz  $\nu$  liegt, welche die in dem betreffenden Nenner stehende Klammer  $(H + R_h\nu)$  bzw.  $(K + R_h\nu)$  zu Null macht. Es sind dies dieselben  $q$  Frequenzen, die aus der Gleichung  $D=0$  bei verschwindenden Dämpfungskonstanten  $h$  bzw.  $f$  folgen.

Somit liefern  $q$  gekoppelte Elektronen für jede der  $z$ - bzw.  $\zeta$ -Wellen die Zerlegung des einen ursprünglichen Absorptionsstreifens in  $q$  Komponenten, die genau den dreimal  $q$  Komponenten entsprechen, in die die Emissionslinie zerfällt.

Da es sich für uns nur um die Zerlegungen sehr schmaler Absorptionsstreifen handelt, bei denen die Komponenten sehr nahe bei dem Ort des ursprünglichen Streifens von der Frequenz  $\nu_0 = \sqrt{k/m}$  bleiben, so kann man

$$\nu = \nu_0 + \mu$$

setzen, und  $\mu$  als eine neben  $\nu_0$  kleine Größe betrachten, die überall vernachlässigt werden darf, wo nicht die Differenz  $\nu - \nu_0$  auftritt. Demgemäß können wir in (19) und (20)

$$k - m\nu^2 = k - m(\nu_0^2 + 2\mu\nu_0) = -2m\nu_0\mu$$

setzen und erhalten

$$(21) \quad \begin{cases} (2n^2\kappa)_z = \frac{h}{\nu_0} \left[ \frac{Q_1^0}{(R_1^0 - 2m\mu)^2 + h^2} + \dots \right], \\ (2n^2\kappa)_\zeta = \frac{f}{\nu_0} \left[ \frac{Q_1^0}{(R_1^0 \mp g - 2m\mu)^2 + f^2} + \dots \right], \end{cases}$$

wobei die oberen Indizes 0 andeuten, daß in den bezüglichen Ausdrücken  $\nu$  mit  $\nu_0$  vertauscht ist.

Die Frequenzen der  $q$  Komponenten der Absorptionslinie in jeder der  $z$ - und  $\zeta$ -Wellen sind gemäß diesen Formeln durch

$$2m\mu = R_j^0 \quad \text{bzw. durch} \quad 2m\mu = R_j^0 \mp g,$$

ihre Intensitäten durch

$$Q_j^0/h\nu_0 \quad \text{bzw. durch} \quad Q_j^0/f\nu_0$$

gegeben.

4. Allgemeine Diskussion der Lagen- und Intensitätsverhältnisse der Absorptionslinien der  $z$ -Welle.

Wir wollen nun einige allgemeine Sätze über die Lagen- und Intensitätsverhältnisse der Komponenten ableiten.

Die Nenner des Ausdruckes (18) für  $P$  und des analogen für  $\Pi$  sind die Faktoren, in die  $D$  zerlegt werden konnte; die in den Nennern der Ausdrücke (19) und (20) für  $(2n^2\kappa)_s$  und  $(2n^2\kappa)_c$  auftretenden Klammern  $(H + R_h \nu)$  bzw.  $(K + R_h \nu)$  sind die gleichen Faktoren nach Aussonderung der auf Dämpfung beruhenden imaginären Teile, also die Faktoren der Gleichung  $D_0 = 0$ , falls der Index 0 das Verschwinden der Dämpfungskonstanten bezeichnet. Wo einer dieser Klammerwerte verschwindet, liegt ein Absorptionsstreifen. Wir wollen daher die allgemeine Diskussion über die Lage der Komponenten der Zerlegung an die Formel

$$D_0 = 0$$

anknüpfen.

Das Verschwinden der Dämpfungskonstanten macht sich innerhalb des Ausdruckes (15) für  $D$  nur in dem Gliede  $p$  geltend, das sich für die  $z$ -Welle auf  $-2m\mu\nu_0$ , für die  $\zeta$ -Welle auf

$$(22) \quad p_0 = (-2m\mu \pm g)\nu_0 = l\nu_0$$

reduziert. Wir wollen von dem letzteren Ausdruck, in dem  $l$  eine Abkürzung bezeichnet, ausgehen; der Übergang von den  $\zeta$ -Wellen zur  $z$ -Welle vollzieht sich dann durch die Verfügung  $g = 0$ .

Wegen dieses Wertes von  $p_0$  und wegen der Vertauschung der in die  $h_{jk}$  multiplizierten  $\nu$  mit  $\nu_0$  erhält  $D_0$  die Form

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_0 = \Delta \nu_0^3, \\ \text{wobei} \\ \Delta = \begin{vmatrix} l & i h_{12} & i h_{13} & \dots \\ i h_{21} & l & i h_{23} & \dots \\ i h_{31} & i h_{32} & l & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \end{array} \right.$$

Aus der Gleichung  $D_0 = 0$ , die sich jetzt auf

$$\Delta = 0$$

reduziert, ist hiermit  $\nu_0$  völlig verschwunden. Dies ergibt die Folgerung, daß nach der hier verfolgten Theorie bei gleichen Koppelungskonstanten  $h_{jk}$  die in der Skala der Schwingungszahlen  $\nu$  bzw.  $\mu$  dargestellte Zerlegung von der Eigenfrequenz  $\nu_0$  der zerlegten Absorptionslinie unabhängig wird. Hierdurch tritt die verallgemeinerte Theorie in Parallele zu der Lorentz'schen Theorie der normalen Triplets. Wenn also z. B. verschiedene Linien einer spektralen Serie in der Skala der Schwingungszahlen gleiche Zerlegungen geben, wie das nach der Erfahrung sehr wahrscheinlich ist, so kann man daraus auf gleiche Koppelungskonstanten schließen.

Die Entwicklung der Gleichung  $\Delta_0 = 0$  nach Potenzen von  $l$  führt auf die Form

$$(24) \quad l^q + l^{q-1} \Sigma_1 + l^{q-2} \Sigma_2 + \dots + \Sigma_q = 0,$$

wobei  $\Sigma_k$  die Summe aller Partialdeterminanten  $k^{\text{ten}}$  Grades von  $\Delta_0$  von der Form

$$(25) \quad \mathcal{D} = \begin{vmatrix} 0 & i h_{jk} & \dots \\ i h_{kj} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

bezeichnet, in der die Diagonalglieder verschwinden, und die dazu symmetrischen konjugiert komplex sind.

$\Sigma_1$  ist hiernach in jedem Falle identisch Null; für die  $z$ -Welle, wo die  $h_{jk}$  reell und  $= -h_{kj}$  sind, verschwinden aber auch  $\Sigma_3, \Sigma_5, \dots$ , da nach einem bekannten Satz der Determinantentheorie Determinanten vom Typus  $\mathcal{D}$  bei ungeradem Grad gleich Null sind.

Für die  $z$ -Welle reduziert sich also (24) auf

$$(26) \quad l^q + l^{q-2} \Sigma_2 + l^{q-4} \Sigma_4 + \dots + \Sigma_q = 0,$$

wobei auch  $\Sigma_q = 0$ , wenn  $q$  ungerade ist. Dies ergibt für  $l$  Wurzeln, die paarweise symmetrisch zu  $l = 0$  liegen; bei ungeradem  $q$  gehört  $l = 0$  zu ihnen. Da nun für die  $z$ -Welle  $l = -2m\mu$ , so liegen in derselben die Komponenten der Zerlegung gleichfalls paarweise symmetrisch zu  $\mu = 0$ , letzteren Wert bei ungeradem  $q$  eingeschlossen.<sup>1)</sup>

Was die Intensitätsverteilung in den Komponenten der  $z$ -Welle betrifft, so erkennt man leicht, daß sie in den zur

1) Ähnlich von C. Runge nachgewiesen l. c.

Welle  $\mu = 0$  symmetrisch liegenden Streifen *gleich* sein muß. Nach der Form der Determinante  $D$  für diese Welle ergibt sich nämlich, daß die Summe aller Partialdeterminanten  $(q-1)^{\text{ten}}$  Grades, welche nach (p. 200) den Zähler von  $P$  bildet,  $p$  nur in der  $(q-1)^{\text{ten}}$ ,  $(q-3)^{\text{ten}}$ , ... Potenz enthalten kann. Die  $(q-2)^{\text{te}}$ ,  $(q-4)^{\text{te}}$ , ... Potenz von  $p$  würde nämlich in ein Produkt ersten, dritten, ... Grades der  $i h_{jk}$  multipliziert sein; da aber der ganze Zähler von  $P$ , wie wir sahen, reelle Faktoren haben muß, so heben diese Glieder sich fort.

Hat nun die Gleichung  $D = 0$ , außer etwa  $p = 0$ , nur paarweise gleiche Wurzeln, so muß nach (18)  $P$  die Form besitzen

$$P = \frac{A_0}{p} + \frac{A_1}{p - \alpha} + \frac{A_2}{p + \alpha} + \frac{B_1}{p - \beta} + \frac{B_2}{p + \beta} + \dots,$$

wobei die Zähler die Intensitäten der betreffenden Absorptionsstreifen messen. Soll dann bei Reduktion auf einen gemeinsamen Nenner der Zähler nur die  $(q-1)^{\text{te}}$ ,  $(q-3)^{\text{te}}$ ,  $(q-5)^{\text{te}}$  ... Potenz von  $p$  enthalten, so muß  $A_1 = A_2$ ,  $B_1 = B_2$ , ... sein. In der Tat liefert die letzte Formel, wenn wir sie mit den hingeschriebenen Gliedern abbrechen, so daß  $q = 5$  ist,

$$P = \frac{1}{D} \left[ A_0 (p^2 - \alpha)(p^2 - \beta^2) + p (A_1 (p + \alpha) + A_2 (p - \alpha)) (p^2 - \beta^2) \right. \\ \left. + p (B_1 (p + \beta) + B_2 (p - \beta)) (p^2 - \alpha^2) \right],$$

woraus das Gesagte erhellt.

*Die Absorptionslinien in der z-Welle bei Einwirkung des Magnetfeldes liegen somit nach Lage und Intensität symmetrisch zu dem Ort der ursprünglichen Linie.*

### 5. Die Absorptionslinien der $\zeta$ -Wellen.

Die erhaltenen Resultate gestatten in einem speziellen Falle die unmittelbare Übertragung auf die  $\zeta$ -Wellen, bei denen im allgemeinen die Verhältnisse viel komplizierter liegen.

Nach dem p. 198 Gesagten reduzieren sich nämlich die Parameter  $h_{jk}$  der  $\zeta$ -Wellen auf den reellen Teil, *wenn die Koppelungen zweiter Art verschwinden*. In diesem Falle hat die Determinante  $D$ , bzw.  $\Delta$ , für die  $\zeta$ -Wellen genau dieselbe Natur wie für die  $z$ -Welle, nur hat  $h$  die in (8),  $p_0$  die in (22) gegebene allgemeinere Bedeutung. Hier liegen dann gleichfalls

innerhalb jeder  $\zeta$ -Welle die Wurzeln  $l$  symmetrisch zu  $l=0$ ; daraus würde folgen, daß für  $\mu$  und somit für die Abstände der Komponenten der Zerlegung von der Urlage des Streifens sich Werte finden, die sich symmetrisch um  $\mu = \pm g/2m$  gruppieren. Letzterer Wert ist bei einer ungeraden Zahl vom Komponenten *eingeschlossen*. Ebenso haben die symmetrisch gelegenen Komponenten gleiche Intensitäten; denn die in dieser Hinsicht oben für die  $z$ -Welle angestellten Betrachtungen behalten gleichfalls Gültigkeit.

Indessen zeigt die Erfahrung in den  $\zeta$ -Wellen zwar sehr häufig eine der *Lage* nach zentrische Anordnung der Absorptionslinien, aber nur selten ist damit eine symmetrische *Intensitätsverteilung* verbunden. Hieraus ist zu schließen, daß bei den  $\zeta$ -Wellen im allgemeinen die Koppelungen erster und zweiter Art nebeneinander auftreten, wodurch dann die Verhältnisse sich erheblich komplizieren.

Da für die  $\zeta$ -Wellen  $\Sigma_3, \Sigma_5, \dots$  im allgemeinen nicht verschwinden, so führt die Theorie für jede einzelne auch nicht auf Wurzeln  $l$ , die paarweise symmetrisch zu  $l=0$  liegen; die Komponenten innerhalb jeder einzelnen  $\zeta$ -Welle sind somit auch nicht in sich zentrisch symmetrisch angeordnet. Dagegen läßt sich allgemein zeigen, daß die Linien beider  $\zeta$ -Wellen gegen die Lage der ursprünglichen Absorptionslinie symmetrisch liegen, wie dies auch der Erfahrung entspricht.

In der Tat ist  $ih_{jk} = \pm g_{jk} + if_{jk}$ , wobei das obere Vorzeichen der einen, das untere der anderen  $\zeta$ -Welle entspricht; dabei gilt  $g_{jk} = g_{kj}$ ,  $f_{jk} = -f_{kj}$ . Hieraus folgt, daß die Unterdeterminanten von der Form (25) bei geradem Grade für beide Wellen identisch, bei ungeradem einander entgegengesetzt gleich sind. Denn kehrt man in einer von ihnen das Vorzeichen aller  $ih_{jk}$  um, so erhält die Determinante vom Grade  $n$  den Faktor  $(-1)^n$ , behält aber, da  $ih_{jk}$  und  $ih_{kj}$  konjugiert komplex sind, ihren absoluten Wert bei.

Hieraus ergibt sich, daß bei Anwendung der Gleichung (24) auf die beiden  $\zeta$ -Wellen die  $\Sigma_n$  mit geradem Index einander *direkt*, die mit ungeradem einander *entgegengesetzt gleich* werden. Die Gleichung gibt hiernach für beide  $\zeta$ -Wellen entgegengesetzt gleiche Wurzeln  $l$ . Da aber  $l = -2m\mu \pm g$ , wo wieder die zwei Vorzeichen den beiden  $\zeta$ -Wellen entsprechen, so gibt

es zu jedem Streifen im Abstand  $\mu = (g + l)/2m$  in der einen Welle einen solchen im Abstand  $\mu = -(g + l)/2m$  in der anderen. Die Streifen in beiden liegen also symmetrisch zur Stelle  $\mu = 0$ . Ähnlich folgt für die symmetrischen Linienpaare die Gleichheit der Intensitäten.

Aus der Tatsache, daß auch für die  $\zeta$ -Wellen  $\Sigma_1$  verschwindet, ergibt sich eine eigentümliche allgemeine Folgerung.

Nach der Erfahrung bilden die Komponenten in jeder der beiden  $\zeta$ -Wellen (ebenso wie in der  $z$ -Welle) sehr häufig eine nach den Lagen zentrisch symmetrische Gruppe. In diesem Falle muß die Gleichung  $\Delta = 0$  für gerade  $q$  in der Form

$$(27) \quad ((l + l_0)^2 - \alpha^2) ((l + l_0)^2 - \beta^2) (\dots) = 0,$$

für ungerade in der Form

$$(28) \quad (l + l_0) ((l + l_0)^2 - \alpha^2) ((l + l_0)^2 - \beta^2) (\dots) = 0$$

darstellbar sein, wobei  $l = -l_0$  die Lage des Symmetriezentrums bestimmt. Man erkennt, daß diese Form bei verschwindendem  $\Sigma_1$  mit (24) nur dann vereinbar ist, wenn  $l_0 = 0$ , d. h. wenn das Symmetriezentrum an der durch  $l = 0$  gegebenen Stelle liegt.

$l = 0$  d. h.  $2m\mu = \pm g$  bestimmt aber die Absorptionsstreifen, die in den  $\zeta$ -Wellen bei fehlenden Koppelungen auftreten würden. Somit könnten die im allgemeinen Falle auftretenden Komponentensysteme symmetrisch sein nur zu diesen Positionen.

Die Symmetrie der Lage verlangt dann das gleichzeitige Verschwinden von  $\Sigma_3, \Sigma_5, \Sigma_7, \dots$  in der Formel (26). Die allgemeinsten Bedingungen für die Erfüllung dieser Beziehungen sollen hier nicht erörtert werden. Ein interessanter spezieller Fall ihrer Erfüllung, der sich durch Symmetrie auszeichnet, ist der, daß in der Determinante  $\Delta$  die  $h_{jk}$  jeder Reihe abwechselnd verschwinden, derart, daß  $\Delta$  die Form annimmt

$$\Delta = \begin{vmatrix} l & ih_{12} & 0 & ih_{14} & 0 & ih_{16} & \dots \\ ih_{21} & l & ih_{23} & 0 & ih_{25} & 0 & \dots \\ 0 & ih_{32} & l & ih_{34} & 0 & ih_{36} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Hier ist jedes Elektron  $j$  nur mit denen von der Ordnungszahl  $j \pm 1, j \pm 3, j \pm 5, \dots$  gekoppelt.

Daß unter diesen Umständen wirklich  $\Sigma_3, \Sigma_5, \dots$  verschwinden, ergibt sich daraus, daß jede Determinante von der Form

$$\delta = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} & 0 & a_{14} & \dots \\ a_{21} & 0 & a_{23} & 0 & \dots \\ 0 & a_{32} & 0 & a_{34} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

verschwindet, wenn sie von ungeradem Grade ist. Der Beweis führt sich durch Vertauschung geeigneter Reihen bzw. Kolonnen untereinander. Ist z. B. der Grad von  $\delta$  gleich  $2n+1$ , so kann man auf diesem Wege die Determinante  $\delta$  auf eine Form bringen, wo die ersten  $n+1$  Reihen an den ersten (oder letzten)  $n+1$  Stellen, die letzten  $n$  Reihen an den letzten (oder ersten)  $n$  Stellen Nullen enthalten, woraus sogleich das Verschwinden folgt. Ist der Grad gleich  $2n$ , so führt dieselbe Operation dazu, daß die ersten  $n$  Reihen an den  $n$  ersten (oder letzten) Stellen, die letzten  $n$  Reihen an den  $n$  letzten (oder ersten) Stellen Nullen haben; in diesem Falle zerfällt  $\delta$  in das Produkt zweier Determinanten vom  $n^{\text{ten}}$  Grade; z. B. ist

$$\begin{vmatrix} 0 & a_{12} & 0 & a_{14} \\ a_{21} & 0 & a_{23} & 0 \\ 0 & a_{32} & 0 & a_{34} \\ a_{41} & 0 & a_{43} & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{14} & 0 & 0 \\ a_{32} & a_{34} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{21} & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{41} & a_{43} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{14} \\ a_{32} & a_{34} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{41} & a_{43} \end{vmatrix}.$$

Sind  $a_{jk}$  und  $a_{kj}$  konjugiert komplex, so ist das Produkt reell und eine Summe von zwei Quadraten.

Die für den Grad  $2n$  gemachte Bemerkung kann dazu dienen, die Berechnung der  $\Sigma_2, \Sigma_4, \dots$  in speziellen Fällen zu vereinfachen.

In vielen Fällen sind die Komponenten in jeder  $\zeta$ -Welle äquidistant. Es müssen dann die verbleibenden  $\Sigma_2, \Sigma_4, \dots$  diejenigen Relationen erfüllen, die den Beziehungen

$$\beta = 3\alpha, \quad \gamma = 5\alpha, \quad \dots \text{ in (27),}$$

$$\beta = 2\alpha, \quad \gamma = 3\alpha, \quad \dots \text{ in (28)}$$

entsprechen.



## 6. Eine Erfahrungstatsache.

Hier mag noch eine Erfahrungstatsache eingeschaltet werden.

Das Symmetriezentrum der Komponenten jeder  $\zeta$ -Welle soll nach dem eben Abgeleiteten den Ort einnehmen, der dem Verhalten eines *ungekoppelten* Elektrons entspricht, d. h. den einer Außenkomponente eines Triplets. Man möchte erwarten, daß hierbei das *normale* Triplet eine Rolle spielen würde; dem ist aber im allgemeinen nicht so.

Bezeichnet man den Abstand der Außenkomponenten von der Mittellinie beim *normalen* Triplet mit  $a$ , so liegen vielmehr nach Runge die Symmetriezentren für die von Lohmann untersuchten Ne-Linien in folgenden Positionen, bei denen die Gesamtzahl aller Komponenten durch römische Zahlen angedeutet ist.

$$\lambda = \begin{array}{ccccc} 6678 & 6599 & 6507 & 6402 & 6383 \\ \text{IX } \frac{5}{4} a & \text{VI } \frac{8}{7} a & \text{IX } \frac{13}{12} a & \text{XV } \frac{4}{3} a & \text{VI } \frac{12}{11} a \end{array}$$

$$\lambda = \begin{array}{ccccc} 6335 & 6305 & 6218 & 6143 & 6096 \\ \text{XII } \frac{14}{11} a & \text{IX } \frac{5}{4} a & \text{IX } \frac{3}{2} a & \text{XII } \frac{17}{12} a & \text{IX } \frac{13}{11} a \end{array}$$

$$\lambda = \begin{array}{ccccc} 6030 & 5976 & 5945 & 5882 & \\ \text{VI } ? & \text{IX } \frac{3}{2} a & \text{XII } \frac{13}{10} a & \text{IX } \frac{19}{12} a & \end{array}$$

Für die erste Nebenserie des Hg-Spektrums ergibt sich aus den Angaben Runges analog

$$\lambda = \begin{array}{ccccc} 3664 & 3663 & 3655 & 3132 & 3131,7 & 3126 \\ \text{XII } \frac{5}{4} a & \text{IX } \frac{3}{2} a & \text{XIII } \frac{14}{11} a & \text{IX } a & \text{VI } a & \text{X } \frac{12}{11} a \end{array}$$

Die Symmetriezentren haben also nur bei zwei Hg-Linien den normalen Abstand.

Dies braucht indessen keineswegs zu befremden, da auch die bei den genannten Substanzen vorkommenden *Triplets* keineswegs den normalen Abstand *als Regel* zeigen. Für Ne ergibt sich z. B. aus den Angaben von Hrn. Lohmann folgende Tabelle

$$\lambda = \begin{array}{cccccc} 6717 & 6553 & 6267 & 6164 & 6075 & 5853 & 5401 \\ a & \frac{2}{3} a & a & \frac{4}{3} a & \frac{3}{2} a & a & \frac{7}{5} a? \end{array}$$

und für Hg gilt nach Runge

$$\lambda = \begin{array}{ccc} 3650 & 2968 & 2967 \\ \frac{7}{6} a & a & \frac{1}{2} a \end{array}$$

Die Bedeutung, welche die Lage des Schwerpunktes der Komponentengruppen in den  $\zeta$ -Wellen besitzt, veranlaßt, die sie betreffenden Zahlen noch etwas genauer zu betrachten. Berücksichtigt man, daß die Angaben, in denen *klein*zahlige Bruchteile von  $a$  auftreten, die genauesten sind, so wird man sich dem Eindruck nicht verschließen können, daß für die Lage der Symmetriezentren Abstände von der Form  $(b+1)/ab$ , wo  $b = 2, 3, 4 \dots$  nahezu die Regel bilden. Es ist vielleicht auch nicht ausgeschlossen, daß Quotienten wie  $17/12$  und  $19/12$  eigentlich  $3/2$  lauten,  $14/11$  eigentlich  $5/4$ ,  $13/11$  und  $13/10$  eigentlich  $6/5$ ; denn die Lohmannschen Messungen sind bei *verschiedenen* Feldstärken angestellt und auf *gleiche* reduziert, wodurch die Zahlen höchstwahrscheinlich an Genauigkeit eingeüßt haben.

Nimmt man einmal die Form  $(b+1)/ab$  als wahrscheinlich gemacht an, so bietet sich die Frage nach der Erklärung der so einfach gestalteten Abweichung von dem normalen Wert  $a$ .

Die Lorentzsche Theorie bestimmt  $a$  proportional mit  $e/m$ , die fraglichen Abstände würden also mit  $(b+1)e/bm$  proportional sein. Die Sache verläuft demnach in den bezeichneten Fällen ebenso, als wenn die innerhalb der ponderablen Moleküle schwingenden elektrischen Teile Systeme von  $b+1$  Elektronen wären, die aber nur  $b$  träge Elementarmassen mit sich führten. (Bei zwei der obigen Triplets würden umgekehrt  $b-1$  Elektronen mit  $b$  trägen Elementarmassen verbunden erscheinen.)

Die Sicherheit, mit der gerade die *klein*zahligen Quotienten  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{4}{3}$ ,  $\frac{5}{4}$  festgestellt sind, gibt der hervorgehobenen Tatsache ein gewisses Gewicht. Wenn nun auch an eine Erklärung derselben noch nicht zu denken ist, so kann doch vielleicht die Regel, daß der Abstand des Symmetriezentrums der Komponenten in den  $\zeta$ -Wellen dem Gesetz  $(b+1)/ab$  folgt, bei der Deutung der Beobachtungen nach dem Rungeschen Gesetz nützlich sein.

## 7. Zwei gekoppelte Elektronen.

Die Gleichungen (10) nehmen hier die Form an

$$(29) \quad \begin{cases} p z_1 + i v h_{12} z_2 = e Z, \\ i v h_{21} z_1 + p z_2 = e Z, \end{cases}$$

woraus folgt

$$(30) \quad P = \frac{4 \pi \alpha e^2 (2p - i v (h_{12} + h_{21}))}{p^2 + v^2 h_{12} h_{21}}.$$

Für die  $z$ -Welle sind die  $h_{jk}$  reell und einander entgegengesetzt gleich, hier gilt also

$$(31) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{2p}{p^2 - v^2 h_{12}^2} = 4 \pi \alpha e^2 \left( \frac{1}{p - v h_{12}} + \frac{1}{p + v h_{12}} \right)$$

und wegen  $p = k + i h v - m v^2$  gemäß (19)

$$(32) \quad \begin{cases} (2 n^2 x)_z = 4 \pi \alpha e^2 h v \left( \frac{1}{(k - m v^2 - v h_{12})^2 + h^2 v^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{(k - m v^2 + h_{12} v)^2 + h^2 v^2} \right); \end{cases}$$

dies stellt zwei gleiche Absorptionslinien symmetrisch zur ursprünglichen dar in den Positionen

$$2 m \mu = + h_{12} \quad \text{und} \quad 2 m \mu = - h_{12},$$

wobei, wie p. 202,  $v = v_0 + \mu$  gesetzt und eine Annäherung eingeführt ist.

Für die  $\zeta$ -Wellen ist nach (6), (2) und (3)

$$h_{12} = f_{12} \mp i g, \quad h_{21} = -f_{12} \mp i g_{12}$$

zu setzen, also

$$(33) \quad \Pi = \frac{8 \pi \alpha e^2 (p \pm v g_{12})}{p^2 - v^2 (f_{12}^2 + g_{12}^2)} = \frac{8 \pi \alpha e^2 (p \pm v g_{12})}{p^2 - v^2 r^2},$$

wobei  $r$  eine Abkürzung darstellt. Dies gibt weiter

$$(34) \quad \Pi = 4 \pi \alpha e^2 \left( \frac{1 \pm g_{12}/r}{p - v r} + \frac{1 \mp g_{12}/r}{p + v r} \right),$$

während  $p = k + (i f \pm g) v - m v^2$ .

Demgemäß wird

$$(35) \quad \begin{cases} (2 n^2 x)_\zeta = 4 \pi \alpha e^2 f v \left( \frac{1 \pm g_{12}/r}{(k \pm g v - r v - m v^2)^2 + f^2 v^2} \right. \\ \left. + \frac{1 \mp g_{12}/r}{(k \pm g v + r v - m v^2)^2 + f^2 v^2} \right). \end{cases}$$

Nach dem p. 199 Gesagten bestimmt diese Formel unmittelbar die Absorptionen der zwei parallel den Kraftlinien

fortschreitenden zirkularen Wellen; das obere Vorzeichen entspricht der rechts-, das untere der linksrotierenden Welle. Die Absorptionslinien liegen an den Stellen

$$2m\mu = \pm g + r \quad \text{und} \quad = \pm g - r, \quad \text{wobei} \quad \mu = v - v_0;$$

sie liegen also *symmetrisch* zu den Stellen  $2m\mu = \pm g$ , haben aber, soweit Koppelungen zweiter Art existieren, *verschiedene* Intensität.

Nach den Angaben von Hrn. Lohmann haben bei Neon die Außenkomponenten der Linien 6599, 6883, 6030 (der einzigen von ihm beobachteten Sextuplets) *gleiche* Intensitäten; hier würde also eine bloße Koppelung erster Art zur Erklärung ausreichen. In anderen Fällen z. B. bei der Na-Linie  $D_1$  gilt dies nicht; hier wären also beide Arten von Koppelungen anzunehmen.

Was die Verhältnisse der Abstände zwischen den Linien des Sextuplets angeht, so ist nach p. 210  $g/2m$  wahrscheinlich immer entweder gleich  $a$  oder  $(b+1)/ab$ , wo  $a$  den Normalabstand und  $b$  eine ganze Zahl bezeichnet. Die drei bei Neon beobachteten Sextuplets führen bei Anwendung der Runge'schen Regel zum Teil auf große Zahlen  $b$ , deren Festsetzung relativ willkürlich ist. Die Linie 6599 gibt  $b=7$ , und ihr würde zugleich  $r/2m = a/b$ ,  $h_{12}/2m = 2a/b$  entsprechen. Da bei Ne die Koppelungen zweiter Art unmerklich sind, würde  $r$  mit  $f_{12}$  merklich identisch sein. Die Verhältnisse liegen hier also ziemlich einfach.

Ein sehr gutes Beispiel bietet die Hg-Linie 3131.7, für die  $g/2m = a$  ist, die sich also normal verhält. Hier ist  $h_{12}/2m = a$ ,  $r/2m = \frac{1}{2}a$ , die verschiedenen Koppelungen stehen also in sehr einfachen numerischen Beziehungen. Die Faktoren  $1 \pm g_{12}/r$ , welche die Stärken der Absorptionslinien zu beurteilen gestatten, sind hierdurch noch nicht bestimmt, da  $r^2 = f_{12}^2 + g_{12}^2$ ; die Absorptionsstärken würden aber umgekehrt mit den Abständen zusammen zur Bestimmung von  $f_{12}$  führen, so daß hier alle Parameter aus der Beobachtung ableitbar wären.

Noch mag auf den interessanten Spezialfall aufmerksam gemacht werden, daß  $f_{12} = 0$ , also nur eine Koppelung *zweiter Art* vorhanden ist. Hier ist  $g_{12}/r = \pm 1$ , und es verschwindet in jeder  $\zeta$ -Welle die Intensität des einen der beiden im all-

gemeinen möglichen Absorptionsstreifen. Dies weist zunächst im allgemeinen darauf hin, daß bei  $q$  gekoppelten Elektronen, trotz der möglichen  $q$  Frequenzen für jede  $\zeta$ -Welle, doch nicht stets  $q$  Absorptionsstreifen wahrnehmbar sind. Ferner bietet der spezielle hier vorliegende Fall die Möglichkeit einer Erklärung der Triplets mit anormalen Abständen, ohne Benötigung der Annahme eines anormalen Wertes von  $e/m$ .

In der Tat würde eine Koppelung erster Art von zwei Elektronen, die sich nur in den  $\zeta$ -Wellen geltend macht, ein Triplet mit einem von dem normalen verschiedenen Abstand bei normalem  $e/m$  liefern. Dies ist vielleicht nicht ganz ohne Bedeutung.

Die Ausdrücke für die Brechungsindizes der  $z$ - und der  $\zeta$ -Wellen sind aus (31) und (33) leicht zu gewinnen; ihre Angabe mag aber unterbleiben, da in dieser Darstellung das Hauptgewicht auf die Absorptionen gelegt ist.

### 8. Drei gekoppelte Elektronen.

Die Gleichungen (10) lauten hier:

$$(36) \quad \begin{cases} p z_1 + i \nu h_{12} z_2 + i \nu h_{13} z_3 = e Z, \\ i \nu h_{21} z_1 + p z_2 + i \nu h_{23} z_3 = e Z, \\ i \nu h_{31} z_1 + i \nu h_{32} z_2 + p z_3 = e Z, \end{cases}$$

woraus folgt

$$(37) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{\left[ 3 p^3 - i \nu p (h_{23} + h_{32}) + \dots \right] + \nu^2 (h_{23} h_{32} + \dots (h_{31} h_{12} + h_{13} h_{31}) - \dots)}{p^3 + \nu^2 p (h_{23} h_{32} + \dots) - i \nu^3 (h_{12} h_{23} h_{31} + h_{21} h_{32} h_{13})};$$

dabei bedeuten die Punkte die Hinzufügung der Glieder, die sich aus den hingeschriebenen durch zyklische Vertauschung der Indizes ergeben.

Für die  $z$ -Welle, wo die  $h_{jk}$  und  $h_{kj}$  einander entgegengesetzt gleich und reell sind, resultiert hieraus sehr einfach

$$(38) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{3 p^3 - \nu^2 (h_{23} + h_{31} + h_{12})^2}{p (p^3 - \nu^2 (h_{23}^2 + h_{31}^2 + h_{12}^2))},$$

was in

$$P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{3 p^3 - \nu^2 s^2}{p (p^3 - \nu^2 r^2)}$$

abgekürzt werden mag. Dies gibt

$$(39) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \left[ \frac{s^2}{r^2 p} + \frac{1}{2} \left( 3 - \frac{s^2}{r^2} \right) \left( \frac{1}{p + \nu r} + \frac{1}{p - \nu r} \right) \right],$$

woraus in früherer Weise drei Absorptionsstreifen folgen, deren mittlerer mit dem ursprünglichen zusammenfällt, während die äußeren zu ihm symmetrisch liegen. Die Intensität des ersteren ist mit  $s^2/r^2$ , die der letzteren mit  $\frac{1}{2}(3 - s^2/r^2)$  proportional. Ist  $s = r$ , so sind alle drei gleich stark. Hr. Lohmann gibt an, daß sich die mittleren Gruppen der Nonette 6678, 6305, 6217, 5882 von Ne demgemäß verhalten. Der Fall  $s = r$  tritt nicht etwa ein, wenn  $h_{23} = h_{31} = h_{12}$  ist, also die drei Koppelungen gleich stark sind (hier sind vielmehr die äußeren Komponenten verschwindend schwach), sondern z. B. wenn zwei von ihnen sehr schwach gegen die dritte sind. Ergänzen sich  $h_{23}, h_{31}, h_{12}$  nahezu zu Null, so ist die mittlere Komponente unmerklich.

Für die  $\zeta$ -Wellen werden die Verhältnisse hier bereits sehr kompliziert. Wegen

$$h_{jk} = f_{jk} \mp i g_{jk}, \quad f_{jk} = -f_{kj}, \quad g_{kj} = +g_{jk}$$

erhalten wir hier

$$(40) \quad \Pi = 4\pi\alpha e^2 \frac{\left[ \begin{aligned} &3p^2 \pm \nu p(g_{23} + g_{31} + g_{12}) \\ & - \nu^2(f_{12}^2 + \dots + g_{12}^2 + \dots + 2f_{31}f_{12} + \dots - 2g_{31}g_{12} - \dots) \end{aligned} \right]}{p^3 - \nu^2 p(f_{12}^2 + \dots + g_{12}^2 + \dots) \pm \nu^2(g_{23}g_{31}g_{12} - g_{23}f_{31}f_{12} - \dots)}$$

Sollen, wie das die Erfahrung in vielen Fällen gibt, die hierdurch dargestellten Absorptionslinien für jede der beiden  $\zeta$ -Wellen zentrisch symmetrisch liegen, das Triplet also äquidistant sein, so muß

$$g_{23}g_{31}g_{12} - g_{23}f_{31}f_{12} - g_{31}f_{12}f_{23} - g_{12}f_{23}f_{31} = 0$$

sein. Eine einfache symmetrische Art, dies zu bewirken, ist nach p. 207 das vollständige Verschwinden eines der  $h_{jk}$ , d. h. des betreffenden  $f_{jk}$  und  $g_{jk}$ , etwa von  $f_{12}$  und  $g_{12}$ , wodurch dann  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$  nicht mehr untereinander, sondern nur noch mit  $\zeta_1$  gekoppelt sind. Hier gilt dann einfacher

$$(41) \quad \Pi = 4\pi\alpha e^2 \frac{3p^2 \pm \nu p(g_{12} + g_{31}) - \nu^2[(f_{12} + f_{31})^2 + (g_{12} - g_{31})^2]}{p(p^3 - \nu^2(f_{12}^2 + f_{31}^2 + g_{12}^2 + g_{31}^2))},$$

wofür wir kurz schreiben

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} &\Pi = 4\pi\alpha e^2 \frac{3p^2 \pm \nu p t - \nu^2 s^2}{p(p^3 - \nu^2 r^2)}, \text{ d. h.} \\ &= 4\pi\alpha e^2 \left[ \frac{s^2}{r^2 p} + \frac{1}{2} \left( 3 - \frac{s^2}{r^2} \mp \frac{t}{r} \right) \frac{1}{p + \nu r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left( 3 - \frac{s^2}{r^2} \pm \frac{t}{r} \right) \frac{1}{p - \nu r} \right]. \end{aligned} \right.$$



Diese Formel drückt das Auftreten dreier äquidistanter Streifen mit unsymmetrischen Intensitäten aus. Da die Faktoren

$$\frac{1}{2} \left( 3 - \frac{s^2}{r^2} \mp \frac{t}{r} \right), \quad \frac{s^2}{r^2}, \quad \frac{1}{2} \left( 3 - \frac{s^2}{r^2} \pm \frac{t}{r} \right)$$

dieselbe Größenfolge haben, wie

$$3 \mp \frac{t}{r}, \quad \frac{3s^2}{r^2}, \quad 3 \pm \frac{t}{r},$$

und  $r$ ,  $s$ ,  $t$  voneinander unabhängig sind, so können ersichtlich die Verteilungsgesetze der Intensitäten sehr verschieden ausfallen. Es ist bemerkenswert, daß, wenn  $s$  nahe gleich  $r$  ist, dann die Faktoren von links nach rechts (oder umgekehrt) um gleiche Beträge wachsen. Dies Verhalten findet Hr. Lohmann bei allen den von ihm beobachteten Nonetten des Neon. Die Gleichheit von  $s$  und  $r$  würde das Verschwinden noch eines weiteren  $f_{jk}$  und  $g_{jk}$  verlangen.

Ist  $t=0$ , so werden die Intensitäten symmetrisch, bei  $s=r$  sämtlich einander gleich.

Was die Gesetze der Abstände der Komponenten angeht, so hat Hr. Lohmann bei Ne Nonette von besonders einfachen Zahlenverhältnissen beobachtet (6678, 6305, 6218, 5976), für die ausnahmslos  $g/2m$  sich in der Form  $(b+1)/ab$  darstellt.  $r/2m$  ergibt sich dabei sowohl für die  $z$ - wie für die  $\zeta$ -Wellen gleich  $a/b$ . Ähnliche Einfachheit zeigen die Nonette 3663 und 3132 bei Hg; letzteres ist in dem Sinne *normal*, als  $g/2m=a$ ;  $r/2m$  folgt für beide Wellen  $=\frac{1}{2}a$ .

Eine Mittelstellung zwischen den Sextetten und Nonetten nehmen die Oktette ein, welche die Satelliten in der ersten Nebenserie von Cu, Ag, Al, Tl zeigen, und die aus einem normalen Triplet dadurch abgeleitet werden können, daß die äußeren Komponenten desselben sich in drei, die inneren in zwei zur ursprünglichen symmetrische Komponenten trennen.

#### 9. Vier gekoppelte Elektronen.

Dieser Fall ist der einfachste von denjenigen, wo die zentrische Symmetrie der Anordnung der Komponenten noch nicht notwendig deren Äquidistanz zur Folge hat, und er soll deswegen, trotz seiner Komplikation, noch erörtert werden. Dabei ist in Betracht zu ziehen, daß nach der Erfahrung bei dieser Zerlegung die Liniensysteme der  $\zeta$ -Wellen trotz zentrisch



symmetrischer (bzw. äquidistanter) Lage unsymmetrische Intensitätsverteilung besitzen können.

Die Gleichungen (10) werden hier

$$(43) \quad \begin{cases} p z_1 + i v h_{12} z_2 + i v h_{13} z_3 + i v h_{14} z_4 = e Z, \\ i v h_{21} z_1 + p z_2 + i v h_{23} z_3 + i v h_{24} z_4 = e Z, \\ i v h_{31} z_1 + i v h_{32} z_2 + p z_3 + i v h_{34} z_4 = e Z, \\ i v h_{41} z_1 + i v h_{42} z_2 + i v h_{43} z_3 + p z_4 = e Z. \end{cases}$$

Für die  $z$ -Welle, bei der  $h_{jk} = -h_{kj}$ , folgt hieraus

$$(44) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{2 p^3 - p v^2 (h_{12}^2 + \dots + h_{13} h_{23} + \dots + h_{23} h_{31} + \dots + h_{31} h_{12} + \dots)}{p^4 - p^2 v^2 (h_{12}^2 + \dots) + v^4 (h_{12}^2 h_{24}^2 + \dots - h_{12} h_{23} h_{34} h_{41} + \dots)}.$$

Hierin bezeichnet  $h_{12}^2 + \dots$  die Summe der Quadrate aller sechs voneinander unabhängigen  $h_{jk}$ , die Glieder  $h_{12} h_{23} + \dots$  je die Summe der vier aus dem Anfangsglied durch zyklische Vertauschung der Indizes zu entwickelnden. Die letzte Klammer im Nenner ist die Determinante des Systems (43) für  $p = 0$ .

In dem Ausdruck für  $P$  treten die sechs unabhängigen  $h_{jk}$  nur in drei Aggregaten auf. Jede numerische Beziehung zwischen diesen Aggregaten kann also im allgemeinen auf unendlich viele Weisen erfüllt werden; eine Diskussion ist deshalb sehr umständlich. Man schränkt die Unbestimmtheit ein, wenn man von vornherein eine Anzahl Koppelungen ganz ausfallen läßt. Es bietet sich daher insbesondere die p. 207 erwähnte Verfügung, durch welche  $h_{13}$  und  $h_{24}$  gleich Null gemacht werden, und bei den  $\zeta$ -Wellen die symmetrische Anordnung der Komponenten bewirkt wird.

Bei dieser Annahme wird, falls die durch zyklische Vertauschung aus dem Anfangsglied folgenden Terme nur angedeutet werden,

$$(45) \quad P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{4 p^3 - p v^2 [(h_{12} + h_{23})^2 + \dots]}{p^4 - p^2 v^2 (h_{12}^2 + \dots) + v^4 (h_{12} h_{24} - h_{23} h_{41})^2},$$

was in

$$P = 4 \pi \alpha e^2 \frac{4 p^3 - p v^2 s^2}{p^4 - p^2 v^2 r^2 + v^4 u^2}$$

abgekürzt werden mag.

In vielen Fällen, z. B. bei Ne stets, sind die Quadruplette der  $z$ -Welle so gebaut, daß der Mittelabstand das Doppelte

der Seitenabstände ist; hier muß dann für die vier Komponenten  $p$  bzw.  $= -2p'$ ,  $-p'$ ,  $=p'$ ,  $+2p'$  sein, wo  $p'$  den Seitenabstand mißt.

In diesem Falle müssen für die noch übrigen  $h_{jk}$  die Beziehungen gelten

$$(46) \quad \begin{cases} v^2 r^2 = v^2 (h_{12}^2 + h_{23}^2 + h_{34}^2 + h_{41}^2) = 5p'^2, \\ v^4 u^2 = v^2 (h_{12} h_{34} - h_{23} h_{41})^2 = 4p'^4. \end{cases}$$

Die einfachste Art, diesen Bedingungen zu genügen, ist eine Annahme von der Form

$$v h_{12} = p', \quad v h_{23} = 0, \quad v h_{34} = 2p', \quad v h_{41} = 0.$$

Aber, wie man leicht erkennt, hört hierbei das Koppelsystem auf, alle vier Elektronen zu verbinden; es sind nur die ersten beiden und die letzten beiden verknüpft, das Quadruplet ist damit als die Superposition von zwei Duplets gedeutet. Vielleicht läßt sich für eine solche Auffassung etwas geltend machen, aber sie fällt jedenfalls aus der allgemeinen Betrachtungsweise heraus.

Alle vier Elektronen bleiben verkoppelt bei dem Wertsystem

$$(47) \quad \begin{cases} v h_{12} = p' / \sqrt{2}, \quad v h_{23} = \mp p' / \sqrt{2}, \quad v h_{34} = 2p' / \sqrt{2}, \\ v h_{41} = \pm 2p' / \sqrt{2} \end{cases}$$

bzw. den damit äquivalenten. Hier kommen nur Koppelungen vor, deren Stärken sich wie 1:2 verhalten. Zugleich wird, je nachdem das obere oder das untere Vorzeichen benutzt wird,

$$P = 8\pi\alpha e^2 \frac{4p^3 - p p'^2 \{1^3\}}{(p^2 - p'^2)(p^2 - 4p'^2)},$$

was bzw. gibt

$$(48) \quad P = 2\pi\alpha e^2 \left[ \left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\} \left( \frac{1}{p+p'} + \frac{1}{p-p'} \right) + \left\{ \begin{smallmatrix} 1 \\ 3 \end{smallmatrix} \right\} \left( \frac{1}{p+2p'} + \frac{1}{p-2p'} \right) \right].$$

Die beiden Koppelungen, welche durch (47) dargestellt sind und welche so wenig voneinander abweichen, geben also vier Komponenten des  $z$ -Quadruplets in den Abständen  $p'$  und  $2p'$  von der Mitte, wobei das eine Mal das innere, das andere Mal das äußere Paar die überwiegende Intensität besitzt. Bei Ne ist nur der zweite Fall beobachtet. —

Während bei den Nonetten *symmetrische Intensitätsverteilungen* in den Triplets der  $\zeta$ -Wellen die Ausnahme bildeten,

z. B. bei den so gesetzmäßigen Nonetten von Ne ganz fehlten, scheinen sie bei den Systemen von zwölf Komponenten in den Quadrupletten der  $\zeta$ -Wellen mitunter vorzukommen. Hr. Lohmann fand bei Ne *nur* diesen Fall.

Hier kann die Theorie unmittelbar an die Formeln für die  $z$ -Welle anknüpfen, denn der Fall läßt sich ohne Kopplungen zweiter Art erledigen. Es sind nur die Konstanten  $h_{jk}$  mit  $f_{jk}$  zu vertauschen, und ist die nach p. 211 geänderte Bedeutung von  $p$  zu berücksichtigen. So wird hier aus (45)

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi &= 4 \pi \alpha e^2 \frac{4 p^3 - p v^2 (f_{12} + f_{33})^2 + \dots}{p^4 - p^2 v^2 (f_{12}^2 + \dots) + v^4 (f_{12} f_{34} - f_{33} f_{41})^2} \\ &= 4 \pi \alpha e^2 \frac{4 p^3 - p v^2 s^2}{p^4 - p v^2 r^2 - v^4 u^2} \end{aligned} \right.$$

Äquidistanz der Komponenten der Quadruplets verlangt Wurzeln des Nenners von dem Gesetz  $p$  bzw.  $= -3p'$ ,  $-p'$ ,  $+p'$ ,  $+3p'$ .

Dazu muß

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} v^2 r^2 &= v^2 (f_{12}^2 + f_{33}^2 + f_{34}^2 + f_{41}^2) = 10 p'^2, \\ v^4 u^2 &= v^4 (f_{12} f_{34} - f_{33} f_{41})^2 = 9 p'^4 \end{aligned} \right.$$

sein. Man befriedigt diese Bedingungen in einfachster Weise, indem man setzt

$$(51) \quad v f_{12} = v f_{34} = \pm 2 p', \quad v f_{33} = v f_{41} = \pm p'.$$

Die Vorzeichen können unabhängig voneinander gewählt werden. Nimmt man alle vier Parameter von gleichem Vorzeichen oder die ersten beiden von entgegengesetztem, wie die letzten beiden, so erhält man

$$\Pi = 16 \pi \alpha e^2 \frac{p^3 - p p'^2 \{ \frac{1}{2} \}}{(p^3 - p'^2)(p^3 - 9 p'^2)},$$

was ergibt

$$\Pi = \frac{16 \pi \alpha e^2 p}{p^3 - p'^2 \{ \frac{1}{2} \}}.$$

Die einfachste Verfügung führt also, wie oben, auf ein Duplet. Eine etwas kompliziertere Verfügung ist

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} v f_{12} &= v f_{33} = \pm \frac{3 p'}{\sqrt{2}}, \quad v f_{34} = -v f_{41} = \pm \frac{p'}{\sqrt{2}}, \\ \text{oder} \\ v f_{12} &= -v f_{33} = \pm \frac{3 p'}{\sqrt{2}}, \quad v f_{34} = v f_{41} = \pm \frac{p'}{\sqrt{2}}; \end{aligned} \right.$$

hier müssen bei den doppelten Vorzeichen *gleiche* gewählt werden; welches man benutzt, ist ohne Bedeutung.

Aus (49) wird hier

$$(53) \left\{ \begin{array}{l} \text{d. h.} \\ \Pi = 16 \pi \alpha e^2 \frac{p^3 - p p'^3 \left\{ \frac{3}{1} \right\}}{(p^3 - p'^3)(p^2 - 9 p'^2)}, \\ \Pi = 2 \pi \alpha e^2 \left[ \left\{ \frac{3}{1} \right\} \left( \frac{1}{p + p'} + \frac{1}{p - p'} \right) \right. \\ \left. + \left\{ \frac{1}{3} \right\} \left( \frac{1}{p + 3 p'} + \frac{1}{p - 3 p'} \right) \right]. \end{array} \right.$$

Man erhält also zwei Intensitätsverteilungen, die den durch (48) gegebenen genau entsprechen. —

Für die *allgemeine* Behandlung der  $\zeta$ -Wellen (bei Berücksichtigung beider Arten Koppelungen) führen wir gleichfalls von allem Anfang die Annahme

$$h_{13} = h_{31} = h_{24} = h_{42} = 0$$

ein und erhalten dann

$$(54) \Pi = 4 \pi \alpha e^2 \frac{\left[ \begin{array}{l} 4 p^3 - i \nu p^3 (h_{12} + h_{21} + \dots) \\ + \nu^2 p (2 h_{12} h_{21} + \dots - (h_{12} h_{33} + h_{21} h_{33}) + \dots) \\ - i \nu^3 (h_{12} h_{21} (h_{34} + h_{43}) + \dots - (h_{12} h_{23} h_{41} + h_{21} h_{33} h_{41}) + \dots) \end{array} \right]}{p^4 + \nu^2 p^3 (h_{12} h_{21} + \dots) + \nu^4 (h_{12} h_{34} - h_{14} h_{23}) (h_{21} h_{43} - h_{23} h_{41})}.$$

Dabei ist

$$i h_{jk} = \pm g_{jk} + i f_{jk} \quad \text{und} \quad g_{jk} = g_{kj}, \quad f_{jk} = -f_{kj}$$

und es sind von zyklischen Reihen nur die Anfangsglieder geschrieben. Es ergibt sich weiter

$$(55) \Pi = 8 \pi \alpha e^2 \frac{\left[ \begin{array}{l} 2 p^3 \mp \nu p^3 (g_{12} + \dots) - \nu^2 p ((g_{12}^2 + f_{12}^2) + \dots \\ \quad - (g_{12} g_{23} - f_{12} f_{23}) - \dots) \\ \pm \nu^3 ((g_{12}^2 + f_{12}^2) g_{34} + \dots + g_{12} g_{23} g_{41} + \dots - g_{12} f_{23} f_{41} - \dots \\ \quad - f_{12} g_{23} f_{41} - \dots - f_{12} f_{23} g_{41} - \dots) \end{array} \right]}{p^4 - \nu^2 p^3 ((g_{12}^2 + f_{12}^2) + \dots) + \nu^4 ((g_{12} g_{34} - g_{14} g_{32} - f_{12} f_{34} + f_{14} f_{32})^2 \\ - (f_{12} g_{34} + f_{34} g_{12} - g_{14} f_{32} - f_{14} g_{32}))^2}.$$

Wieder ist die Anzahl der auftretenden Parameter (8) größer, als die der sie enthaltenden Kombinationen, und man kann demgemäß die Diskussion vereinfachen, wenn man von den vorgesehenen Koppelungen noch einige gänzlich ausfallen läßt.

Eine symmetrische Verfügung ist die Beseitigung zweier Koppelungen erster und zweier zweiter Art, z. B. die Annahme

$$g_{12} = 0, \quad f_{33} = 0, \quad g_{34} = 0, \quad f_{41} = 0;$$

sie führt auf

$$(56) \quad \Pi = 8 \pi a e^2 \frac{\left[ 2 p^3 \mp \nu p^2 (g_{33} + g_{41}) - \nu^3 p (f_{12}^2 + g_{23}^2 + f_{34}^2 + g_{41}^2) \right] \pm \nu^3 (g_{33} + g_{41}) (g_{23} g_{41} + f_{12} f_{34})}{p^4 - \nu^3 p^2 (f_{12}^2 + g_{23}^2 + f_{34}^2 + g_{41}^2) + \nu^4 (g_{41} g_{23} + f_{12} f_{34})},$$

deren Nenner mit dem von (45) formal übereinstimmt.

Die Beobachtungen gaben in vielen Fällen für die Quadruplets der  $\zeta$ -Wellen äquidistante Lagen, wie sie den Werten  $p = -3p', -p', +p', +3p'$  entsprachen. Hier müßte dann

$$(57) \quad \begin{cases} \nu^2 r^2 = \nu^2 (f_{12}^2 + g_{23}^2 + f_{34}^2 + g_{41}^2) = 10 p'^2, \\ \nu^4 u^2 = \nu^4 (g_{41} g_{23} + f_{12} f_{34})^2 = 9 p'^4 \end{cases}$$

sein. Dem entsprechen in einfachster Weise die folgenden Wertssysteme

$$(58) \quad \begin{cases} \nu f_{12} = 2p', & \nu g_{23} = (\pm)p', & \nu f_{34} = 2p', & \nu g_{41} = (\mp)p', \\ \nu f_{12} = (\pm)2p', & \nu g_{23} = p', & \nu f_{34} = (\mp)2p', & \nu g_{41} = p', \\ \nu f_{12} = (\pm)p', & \nu g_{23} = 2p', & \nu f_{34} = (\mp)p', & \nu g_{41} = 2p', \\ \nu f_{12} = p', & \nu g_{23} = (\pm)2p', & \nu f_{34} = p', & \nu g_{41} = (\mp)2p'; \end{cases}$$

die doppelten Vorzeichen haben hierbei keine Beziehungen zu denen in den obigen Formeln, wo sie die beiden  $\zeta$ -Wellen unterscheiden.

Indessen führen ähnlich, wie in dem Falle von p. 217, diese einfachsten Wertssysteme auf Zerlegungen von spezieller und nicht weiter interessierender Form. Wenn  $g_{23} + g_{41} = 0$  ist, so werden die Intensitäten der Komponenten symmetrisch auf die Mitte, ein Fall, der oben ohne Koppelungen zweiter Art erledigt ist. Demgemäß kann das erste und das letzte Wertssystem außer Betracht bleiben. Das zweite und dritte System führt auf Fälle, wo je eine Komponente der Art  $p = \pm p'$  und eine der Art  $p = \pm 3p'$  verschwindende Intensität besitzt, also das Quadruplet zu einem Duplet degeneriert, das nun aber dissymmetrisch zu den Außenkomponenten des korrespondierenden Triplets liegt. Dieser letzte Fall ist insofern

nicht ohne Interesse, als er die Konstruktion anormaler Duplets in den  $\zeta$ -Wellen mit normalem Wert  $e/m$  gestattet; er soll aber nicht weiter verfolgt werden.

Wir wollen daher nur die mit (52) korrespondierender Lösung des Systems (57) betrachten, welche gegeben ist durch

$$(59) \quad \nu f_{12} = \pm \nu g_{23} = (\pm) \frac{3p'}{\sqrt{2}}, \quad \nu f_{34} = \pm \nu g_{41} = (\pm) \frac{p'}{\sqrt{2}};$$

dabei sind beiderseits gleiche Vorzeichen zu nehmen, doch sind die  $\pm$  und  $(\pm)$  voneinander unabhängig. Aus diesen Werten folgt

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} H = 4\pi\alpha e^2 \left[ \frac{\left\{ \frac{1 \pm 1/\sqrt{2}}{1 \mp 1/\sqrt{2}} \right\} \frac{1}{p+p'}}{+ \frac{\left\{ \frac{1 \mp 1/\sqrt{2}}{1 \pm 1/\sqrt{2}} \right\} \frac{1}{p-p'}}}{+ \frac{(1 \pm 1/\sqrt{2})}{p+3p'} + \frac{1 \mp 1/\sqrt{2}}{p-3p'}} \right]. \end{aligned} \right.$$

Dies gibt vier äquidistante Komponenten, deren zwei Intensitäten so gruppiert sind, daß entweder  $-3p'$  und  $+p'$  bzw.  $+3p'$  und  $-p'$  gleich sind oder  $-3p'$  und  $-p'$  bzw.  $+3p'$  und  $+p'$ .

Da über derartige Quadruplets in den  $\zeta$ -Wellen nur erst wenige Beobachtungen vorliegen, so hat es keinen Zweck, andere Möglichkeiten zu diskutieren.

#### Zusammenfassung.

1. Es ist der allgemeine Lorentzsche Ansatz in der Weise spezialisiert worden, daß die Forderung der Isotropie aufgegeben ist, und daß die Schwingungskomponenten parallel und diejenigen normal zu den Kraftlinien des Feldes ihm *für sich* unterworfen sind. In dem Ansatz für die erstere Komponente kommt dann nur *eine* Art von Koppelungen zwischen verschiedenen Elektronen vor, in dem für letztere tritt noch *eine zweite* auf. Diese zwei Arten von Koppelungen spielen bei den Anwendungen merklich verschiedene Rollen.

2. Die Ansätze sind in die allgemeinen Dispersionsformeln eingeführt, es ist also der *inverse* Zeemaneffekt untersucht worden, da bei diesem sich *neben den Frequenzen* auch die *Intensitätsverhältnisse* der Komponenten bestimmen lassen, welche letztere bei der Beurteilung des das Phänomen bewirkenden Mechanismus ganz wesentlich in Betracht kommen.

3. Der parallel den magnetischen Kraftlinien schwingenden und normal zu ihnen fortgepflanzten Welle (die  $z$ -Welle genannt) lassen sich weitgehend parallel behandeln die beiden normal zu den Kraftlinien zirkular schwingenden und diesen parallel fortgepflanzten Wellen (die  $\zeta$ -Wellen genannt). Letztere *zwei Wellen* geben merklich dieselben Absorptionslinien, wie die *eine* normal zu den Kraftlinien schwingende und normal zu ihnen fortgepflanzte  $s$ -Welle. Man kann sich also bei Untersuchung der Absorptionsverhältnisse auf die Behandlung der  $z$ - und  $\zeta$ -Wellen beschränken.

4. Die  $z$ -Welle hat im Magnetfeld jederzeit Absorptionslinien, die *nach Lage und Intensität* sich symmetrisch um die ursprüngliche Lage der Linie gruppieren. Dieselbe Symmetrie besitzt das von *beiden*  $\zeta$ -Wellen *zusammen* gelieferte System von Absorptionslinien. Jede der  $\zeta$ -Wellen einzeln hat im allgemeinen Absorptionslinien, denen keinerlei Symmetrie eignet; die Komponenten sind indessen immer *dann* nach Lage und Intensität zentrisch angeordnet, wenn *nur Koppelungen erster Art* zwischen den Elektronen stattfinden. Da im allgemeinen aber die Erfahrung wenigstens bezüglich der Intensitäten unsymmetrische Verteilungen aufweist, so sind die Koppelungen zweiter Art beizubehalten.

5. Geht man von den derartig allgemeinen Ansätzen für die  $\zeta$ -Wellen aus, so kann man zeigen, daß, *wenn eine zentrische Symmetrie der Lage* vorhanden ist, die Zentren notwendig je einer *derjenigen* Positionen entsprechen, welche die Linien ohne alle Koppelungen einnehmen würden, d. h. einer der Außenkomponenten des Triplets. Es lassen sich auch einfache und symmetrische Spezialisierungen des allgemeinen Ansatzes angeben, die für beide  $\zeta$ -Wellen auf Komponentensysteme führen, die in sich *der Lage (nicht aber der Intensität) nach zentrisch symmetrisch* sind.

6. Das Symmetriezentrum derartig symmetrischer Komponentensysteme scheint nach der Erfahrung in der großen Mehrzahl der bekannten Fälle den Abstand  $(b+1)a/b$  von der ursprünglichen Lage der Absorptionslinie zu haben, wobei  $a$  der Normalabstand im Triplet und  $b$  eine (kleine) ganze Zahl ist. Der normale Abstand  $a$  selbst ist relativ selten.

7. Bei nur *zwei* gekoppelten Elektronen treten in den



Gleichungen für die  $z$ -Welle und die  $\zeta$ -Wellen nur ein bzw. zwei Koppelungsparameter auf, die sich aus der Trennung der Komponenten allein, bzw. aus der Trennung und den Intensitätsverhältnissen bestimmen lassen. Demgemäß kann man hier auch stets diejenigen Koppelungen angeben, die irgend einem Falle der Rungéschen Regel bei gegebenen Intensitätsverhältnissen entsprechen.

8. Von Interesse ist, daß bei der Koppelung von zwei Elektronen doch unter Umständen in jeder  $\zeta$ -Welle nur *eine* Absorptionslinie auftritt. Man kann demgemäß versuchen, die Triplets mit anormalen Abständen dadurch zu erklären, daß man sie als Quintuplets mit zwei verschwindenden Komponenten auffaßt. Dies würde den Vorteil bieten, daß bei diesen anormalen Triplets doch der *normale* Wert für  $e/m$  beibehalten werden könne.

9. Bei der Koppelung von *drei* Elektronen treten in den Formeln der  $z$ -Welle drei, in denen der  $\zeta$ -Welle sechs Parameter auf; Erfahrungstatsachen über die Lagen und die Stärken der Absorptionslinien reichen hier nicht mehr aus, um sie sämtlich zu bestimmen, man kann vielmehr noch willkürliche vereinfachende Annahmen machen. Es bietet keine Schwierigkeiten, Fälle zu konstruieren, die nach Anordnung und Intensitätsverteilung speziellen Nonetten entsprechende Resultate ergeben. Auch hier kann man Koppelungen angeben, bei denen die Anzahl der in jeder  $z$ - und  $\zeta$ -Welle wahrnehmbaren Absorptionsstreifen kleiner als drei ist.

10. Der Fall der Koppelung von *vier* Elektronen bietet das spezielle Interesse, daß bei ihm die Annahme der zentrischen Verteilung der vier Absorptionslinien einer Welle noch nicht die Annahme der Äquidistanz in sich schließt, und ist deshalb gleichfalls diskutiert. Die Verhältnisse werden hier bereits sehr kompliziert. Für die  $z$ -Wellen erscheinen sechs Koppelungsparameter, die in den Schlußformeln aber nur in drei Kombinationen vorkommen; für die  $\zeta$ -Wellen sind die betreffenden Zahlen im allgemeinsten Fall zwölf und sechs. Ein Rückschluß von Beobachtungen über Verteilung und Intensität der Linien auf die Parameter ist also im hohen Grade unbestimmt, und man wird ohne willkürliche Spezialisierungen, für die sich gewisse Symmetrien empfehlen, kaum vorgehen

können. Die bei Ne beobachteten Zerlegungen in zwölf Komponenten, die hierher gehören, haben relativ einfachen Charakter, und man kann Analoga zu ihnen leicht konstruieren.

11. Die letzten Resultate machen es zweifelhaft, ob es überhaupt rationell ist, die Fälle des Auftretens von drei, vier, fünf und mehr Linien in jeder  $z$ - und  $\zeta$ -Welle auf die Koppelung der gleichen Anzahl von Elektronen zurückzuführen; es empfiehlt sich vielleicht mehr, vier Linien als Superposition von zwei Duplets anzusehen, also in der Substanz zwei Arten von Koppelungen der Elektronen zu zwei anzunehmen usf. Die Art, in welcher sich die Abstände der Komponenten bei den komplizierteren Koppelungen durch die Koppelungskonstanten ausdrücken (es treten in den betreffenden Formeln z. B. vielfach Quadratwurzeln aus Quadratsummen dieser Konstanten auf), macht es überdies nicht wahrscheinlich, daß in jenen Fällen die Rungesche Regel sich aus einfachen Zahlenverhältnissen zwischen Koppelungskonstanten gewinnen lassen möchte.

Göttingen, September 1907.

(Eingegangen 30. September 1907.)

## 2. Über die Verteilung der Kondensationskerne in staubfreier gesättigter Luft, und über ihre Beobachtungsmethoden;<sup>1)</sup> von Carl Barus.

1. *Kondensationskerne.* Verfasser bemerkt, daß die beschriebenen Untersuchungen sich durchweg auf staubfreie Luft beziehen, d. h. die gewöhnlichen oder Aitkenschen Nuclei sind der Luft durch Filtration entzogen. Es ist Sorge getragen, daß die Luft durchweg gesättigt erhalten bleibt (ausgespannte nasse Tücher u. dgl.). Die Prüfung geschieht in einer horizontalen zylindrischen Kondensationskammer (45 cm lang, über 13 cm weit) aus Glas mit Metalldeckel. Diese ist durch eine weite Messingröhre (40 cm lang, 6 cm im Durchmesser) mit einer großen eisernen Vakuumkammer (150 cm lang, über 30 cm im Durchmesser) verbunden. In der Verbindungsrohre befindet sich der massive Hahn, welcher eine lichte Weite von mehr als 6 cm haben muß. Ferner ist derselbe mit Öldichtung gegen die äußere Luft zu versehen, um sich zugleich rasch und leicht drehen zu lassen. Die Fig. 1 zeigt zwei solche Apparate (*V, F*, Vakuum- bzw. Kondensationskammer) nebeneinander stehend. Die Schläuche dienen zur Druckmessung, zu Filtrier- bzw. Nukleationszwecken usw. Die Luft wird zum Teil im reinen Zustande untersucht, zum Teil unter dem Einfluß der  $X$ -Strahlen oder der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums (schwache Exemplare, 10000  $X$ , 100 mg, in einer dünnen Röhre aus Aluminium hermetisch verschlossen). Die Strahlen kommen stets von außen. Nach jeder Kondensation müssen die Wasserkerne (vgl. § 8), wenn sie nicht selbst das Beobachtungsmittel bilden, strengstens entfernt werden.

1) Die vollständige Arbeit, auf welcher sich obiger Auszug bezieht, wird in den Carnegie Publications Washington erscheinen; ferner vgl. man Carnegie Publications No. 62. 1907.

Es handelt sich also in der vorliegenden Mitteilung wesentlich 1. um die Dampfkerne der staubfreien gesättigten Luft (dieselben sind wahrscheinlich Aggregate aus verhältnismäßig wenigen Wassermolekeln); 2. um die Ionen, welche durch ein künstliches oder natürliches äußeres Strahlenfeld in der Kammer selbst hervorgerufen sind; 3. um die Wasserkerne, welche in staubfreier Luft durch die Verdampfung von Nebelpartikelchen entstehen. Hier ist dann weiter zu unterscheiden zwischen den Wasserkernen, die aus der Verdampfung der Nebel entstehen, welche bzw. auf Lösungskerne (wie die des Phosphor usw.), oder auf Ionen, oder auf Dampfkerne niedergeschlagen wurden. Bei der Eichung wird man am sichersten mit Lösungskernen operieren.

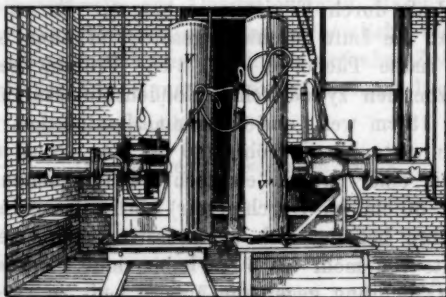


Fig. 1. Nebel- und Vakuumkammern.

2. *Beobachtungsmethoden.* Die Anzahl der Nuclei bestimmt sich aus dem Winkeldurchmesser der Koronen der nebelartigen Kondensation, bei gegebenem Druck- bzw. Temperaturabfall der gesättigten Luft. Die Eichungsmethode wurde vom Verfasser u. a. in der Boltzmannschen Festschrift (1904. p. 204) beschrieben. Später ist daran vieles verbessert worden. Zieht man von dem künstlich hochnukleierten Medium (am besten eignen sich *P*-Nuclei) bestimmte Mengen durch sukzessive identische Exhaustionen ab, indem man nach der Beobachtung die Nebelkammer jedesmal mit staubfreier Luft nachfüllt, so bilden die aufeinander folgenden Nukleationen (Kernzahlen pro Kubikzentimeter) eine geometrische Progression. Bei den Ver-

suchen muß man sich an vorbestimmte Zeitintervalle halten, z. B. 5 Sek. zwischen Öffnung des Hahnes und der folgenden Schließung desselben, sowie der Einleitung der staubfreien Luft, 60 Sek. zwischen aufeinander folgenden Exhaustionen oder dgl. Wegen des geringen Herausfallens der gravitierenden Nebeltropfen ist zu korrigieren. Es verhält sich dann die letzte Nukleation ( $n_2$ ) zur ersten  $n_1$ , folgendermaßen:

$$n_2 = n_1 y^{s-1} \Pi \left( 1 - \frac{S}{s_{s-1}^2} \right).$$

Hier ist  $y$  die jedesmalige Verdünnung, das Produkt  $\Pi$  die Korrektur wegen des Absetzens der Tropfen, wobei  $S$  eine Experimentalkonstante und  $s_{s-1}$  der Öffnungswinkel der vorhergehenden Korone bedeuten. Wegen anderen Zeitverlusten braucht man bei systematischer Ausführung des Beobachtungsganges nicht zu korrigieren. Letzteren sollte man mit jedem neuen Apparat vorläufig wiederholen.

Um den Winkeldurchmesser der Hauptfarbenringe der Koronen zu bestimmen, bediente sich der Verfasser früher

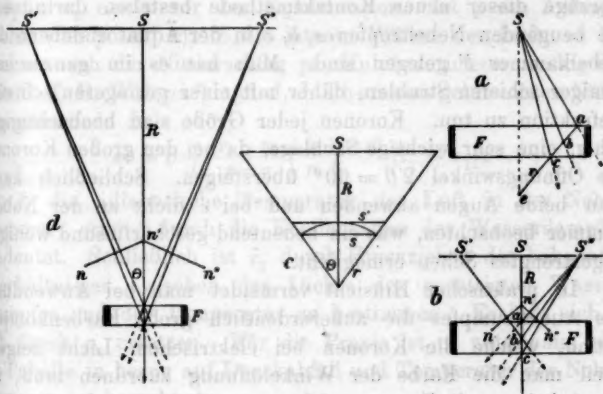


Fig. 2.

eines rasch einstellbaren Goniometers. Der Öffnungswinkel muß stets der Koronenfarbe zugeordnet werden. Es genügt hier eine einzige kleine Lichtquelle (vgl. Fig. 2a). Bei größeren Koronen liegen aber dann die diffraktierenden Nebeltropfen  $a, b, c$ , welche zugleich Strahlen dem Auge  $e$  zusenden, mehr und

mehr am Ende der Nebelkammer  $F$ , was zu Refraktionsfehlern Veranlassung gibt. Schließlich werden sogar die Strahlen abgeschnitten.

Es würde daher die Methode Fig. 2b, welche in Fig. 2d skalenmäßig wiedergegeben ist, vorgezogen. Man operiert hier mit zwei identischen, zum Auge bei  $c$  symmetrischen Lichtquellen  $S', S''$ , welche sich durch zweckmäßige Mechanismen (Kette und Zahnrad), längs der Schiene  $S$ , in gleichen Beträgen parallel zur Achse der Nebelkammer zusammenrücken oder voneinander entfernen lassen. Die Beobachtung geschieht in der Weise, daß man die maßgebenden Ringe der beiden Koronen  $nn'$  und  $n'n''$  bei  $n'$  zum Kontakt bringt und dann den entsprechenden Abstand  $S$ , bei festem Radius  $R$ , mißt. Die Einstellung wird rasch durch eine in der Hand des Beobachters vermittelnde Stange (etwa 250 cm lang) bewerkstelligt. Ist der Beugungswinkel  $\theta$ , so gilt  $S = 2R \operatorname{tg} \theta$ , im Gegensatz zu  $S = 2r \sin \theta$  im Falle der Fig. 2a. Die zusammengehörigen Größen  $S, s, s', R, r, \theta$  sind in der Fig. 2c angedeutet. Die Vorzüge dieser neuen Kontaktmethode bestehen darin, daß die beugenden Nebeltropfen  $a, b, c$  in der Äquatorialebene der Nebelkammer  $F$  gelegen sind. Man hat es im ganzen mit weniger schiefen Strahlen, daher mit einer geringeren schiefen Refraktion zu tun. Koronen jeder Größe sind beobachtungsfähig, eine sehr wichtige Sachlage, da bei den großen Koronen die Öffnungswinkel  $2\theta = 60^\circ$  übersteigen. Schließlich kann man beide Augen anwenden und bei  $c$  dicht an der Nebelkammer beobachten, was ein bedeutend geschärftes und weniger angestrengtes Sehen ermöglicht.

In praktischer Hinsicht vermeidet man bei Anwendung des Auerstrumpfes die außerordentlich große Farbenkomplikation, welche die Koronen bei elektrischem Licht zeigen. Weil man die Farbe der Winkelöffnung zuordnen muß, ist das Arbeiten mit Koronen nicht nur mühsam, sondern zahlenmäßig unscharf. Wo alle anderen Beobachtungsmethoden fehlen, wird man es aber gerne anwenden, zumal es bei einem großen Bereiche von Erscheinungen (z. B. die Molekularstruktur des Dampfes) recht brauchbare Aufschlüsse ergibt.

3. *Berechnungsmethode.* Beobachten lassen sich nur die Anfangsdrucke  $p$  und  $p'$  der Nebel- bzw. der Vakuumkammer,

bei der isothermen Temperatur  $\tau$  und der Enddruck  $p_3$ , wenn nach der Exhaustion beide Kammern bei derselben Temperatur  $\tau$  kommunizieren. Alle anderen Größen, sowohl Drucke wie Temperaturen und Wasserniederschläge, sind aus diesen vorbestimmten Größen in Anbetracht des gegebenen Volumverhältnisses  $[v/V]$  zwischen Nebel und Vakuumkammer, der Zustands- und adiabatischen Gleichungen der Gasmasse zu berechnen. So z. B. ist der adiabatische Druck  $p_1$ , wenn sich die gestrichelten Buchstaben auf die Nebelkammer beziehen, und wenn  $\pi$  mit Strich oder Index die entsprechenden Dampfspannungen,  $c$  und  $k$  die beiden spezifischen Wärmen bezeichnen:

$$\frac{p_1 - \pi_1}{p_1^{1-c/k}} = \frac{(p_3 - \pi)(1 + [v/V])}{p^{(1-c/k)} \left(1 - \frac{\pi'_1 - \pi_1}{p_1 - \pi_1}\right) + \left[\frac{v}{V}\right] p^{(1-c/k)}}$$

wo man rechts anstatt  $p_1$  den genäherten Wert  $p_3$  setzen darf. Daher der Vorteil der großen Vakuumkammer.<sup>1)</sup>

Die Volumausdehnung  $v_1/v$  der Nebelkammer folgt dann aus  $p_1$  und  $p$ ; ebenfalls die adiabatisch verringerte Temperatur  $\tau_1$  aus  $\tau$  vor der Kondensation. Ist  $\varrho$  die Anfangsdichte (bei  $p$  und  $\tau$ ),  $L$  die latente Wärme der Luft, so berechnet sich der Niederschlag pro Kubikzentimeter analog der von C. T. R. Wilson<sup>2)</sup> und J. J. Thomson gebrauchten Näherungsmethode zu

$$m = \varrho \frac{c}{L} \frac{p_1 - \pi_1}{p - \pi} \left(\frac{p}{p_1}\right)^{1-c/k} (\bar{\tau}_1 - \tau_1),$$

wo  $\bar{\tau}_1$  die adiabatische Temperatur der Luft in der Nebelkammer, erhöht durch die Kondensation des Wasserdampfes, bedeutet. Schließlich ist  $\bar{\tau}_1$  durch Hinzuziehen des bekannten Verhältnisses zwischen der Dichte des gesättigten Wasserdampfes und der Temperatur zu bestimmen. Es läßt sich  $p_1$  oft durch  $p_3$  ersetzen. Für die Praxis ist es notwendig, eine  $m$ -Tabelle in bezug auf Druckabfall und Temperatur der Nebelkammer zu berechnen.

Außer  $p$ ,  $p_1$ ,  $p_3$ ,  $\tau$  sind weitere Beobachtungen an der Nebelkammer bedeutungslos. So ist z. B. in  $1/4$  Sek. nach der

1) Vgl. C. Barus, Phil. Mag. (6) 13. p. 357. 1907. Genauer, mit Korrektion eines Fehlers in der adiabatischen Gleichung, im American Physical Review 24. p. 383. 1907.

2) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. London 189. p. 298 ff. 1897.



Evakuierung die Temperatur der Nebelkammer auf etwa 60 Proz. des ganzen Intervalles zwischen der adiabatischen  $\tau_1$  und der isothermen Temperatur  $\tau$  gestiegen. Nach 10 Sek. herrscht praktische Temperaturgleichheit.

4. *Die grünen Koronen.* Teilt man die Koronen in zwei Gruppen ein, diese mit rötlichem inneren Feld oder Haupt- ringen, jene mit grünlichem Feld, so sind die letzteren zur Vergleichung der laufenden Beobachtungsergebnisse geeignet. In den sukzessiven identischen Evakuierungen der beschriebenen Methode erscheinen sie im Ablauf regelmäßiger Intervalle. Unter den größeren Koronen zeichnen sich wenigstens drei<sup>1)</sup> durch intensiv grüne Färbung aus. Die Durchmesser der zugehörigen Nebelpartikelchen bestimmten sich zu  $d_1 = 0,00052$  cm,  $d_2 = 0,00040$  cm,  $d_3 = 0,00023$  cm.

Man ist geneigt, diese Zahlen gleichbedeutend mit dem Verhältnis 4, 3, 2 zu deuten, was auf einen ersten Zyklus hinweist, dem die grüne Korone mit  $d_1 = 0,00013$  cm zugeordnet ist. Dem Verfasser ist es niemals gelungen, diese Korone zu verwirklichen; wohl aber wird die große rote Korone des ersten Zyklus bisweilen deutlich erhalten, einer Reihe von Partikelgrößen  $d_1 = 0,00016$  cm bis  $d_4 = 0,00064$  cm entsprechend. Der Winkeldurchmesser  $d_1$  beträgt hier etwa  $60^\circ$ , woraus sich nicht nur die enorme Größe dieser ersten Koronen, wenn das Auge sich in einem Abstand von der Nebelkammer befindet, ergibt, sondern die Notwendigkeit großer Nebelkammern erhellt. Die Existenz dieses ersten Koronenzyklus findet sich im Einklang mit den entsprechenden (roten bis gelben) Axialfarben des Dampfstrahles. Nachher erlischt jede Farbenerscheinung und der Dampf wird klar.

Die Anzahl  $n$  der Kondensationskerne, welche einer gegebenen Korone zukommen, hängt wegen  $m$  wesentlich von dem plötzlichen Druckabfall  $\delta p = p - p_3$  ab.

Variiert man also  $\delta p$  bedeutend, etwa von 10 cm in einer ersten Beobachtungsserie bis 20 cm in einer folgenden, so muß sich aus den  $n$ -Werten derselben grünen Korone stets derselbe Tropfendurchmesser  $d$  berechnen lassen. Es dient dies zur Kontrolle der Eichung.

1) Die kleineren grünen Koronen liegen zu dicht aneinander und werden gewöhnlich nur durch Zufall erhalten.

Die angegebene Größenordnung der Nebeltropfen gegebener Koronen hat der Verfasser an anderer Stelle<sup>1)</sup> durch photographische Aufnahme zu konstatieren geglaubt.

5. *C. T. R. Wilsons Ansichten über Zahl und Größe der Nebeltropfen.* Hrn. Wilson, dem die schwierige Kondensation des Wasserdampfes auf Ionen, und die schwierigere auf Dampfkerne zuerst gelang, äußert sich in seiner berühmten Abhandlung anders. Während im vorigen Paragraphen der Schluß gezogen wurde, daß die kleinsten koronenerzeugenden Nebeltropfen die Größe 0,0001 cm übersteigen, veranschlagt Wilson, daß wenn „all diffraction colors disappear and the fog appears white from all points of view (adiabatic expansion 1, 44) . . . the diameter of the drops does not exceed one wave length of light or  $50 \times 10^{-6}$  cm“. Voraussichtlich bezieht sich Wilson hier auf das weiße schleierartige Zentralfeld der großen roten Korone des ersten Zyklus, entsprechend einer Partikelgröße von der Ordnung  $d_1 = 0,00016$  cm. Die ursprüngliche Wilsonsche Kondensationskammer war nun einer Probier-röhre ähnlich (2 cm weit, 5 cm lang). In einer solchen würde sich schwerlich die große grüne Korone  $d_2$  nicht anders als „greenish-white“ beurteilen lassen. Verfasser glaubt daher hier eher das Vorhandensein von  $10^6$  Dampfkerne pro Kubikzentimeter vermuten zu müssen; oder daß dem Wilsonschen letzten „filmy-white“ eher einige Millionen als nach seiner Angabe  $10^8$  Dampfkerne der staubfreien Luft entsprochen haben dürften. Der Vergleich ist deswegen unsicher, weil Wilson bloß zwei grüne Farben angibt. Dasselbe gilt von den *W*-Kurven der Figg. 3 und 5, in welchen Verfasser aus den Wilsonschen Farben und Ausdehnungen eine Andeutung der Lage der entsprechenden Kurven versucht hat.

6. *Verteilung der Dampfkerne und der Ionen in der staubfreien Luft.* In obiger Nebelkammer stellt sich der relative adiabatische Druckabfall  $(p - p_1)/p$ , welcher bei großer Vakuumkammer nahezu gleich  $(p - p_3)/p = \delta p$  wird, als bequeme Verteilungsvariable dar.

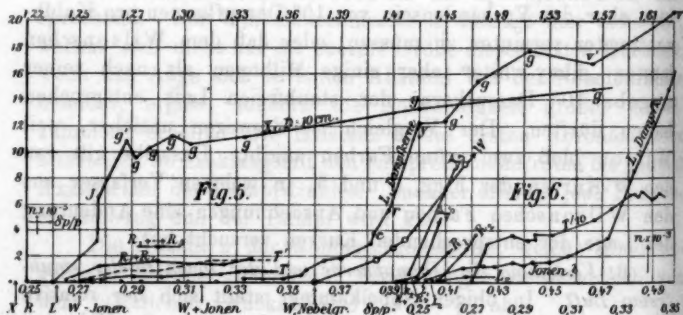
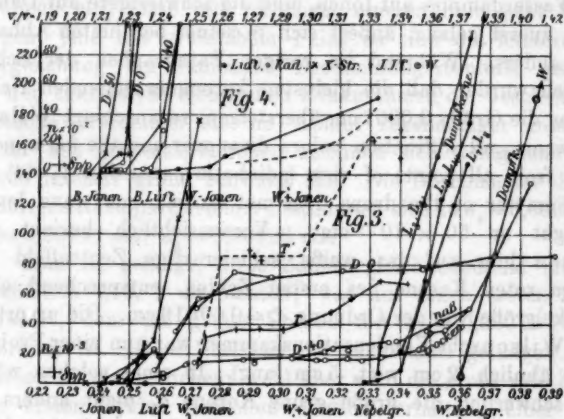
Hier ist  $p$  der Anfangsdruck,  $p_3$  der Enddruck der Nebelkammer bei derselben Temperatur und bei kommuni-

1) C. Barus, Physik. Zeitschr. 6. p. 718. 1905.

zierenden Kammern. Es ist also stets auf  $p_3$  zu warten. Die adiabatische Volumenausdehnung schreibt sich dann:

$$(v_1/v)^{k/c} = 1/(1 - \delta p/p),$$

und zwar sind  $(v_1/v - 1)$  und  $\delta p/p$  im allgemeinen ähnliche Größenordnungen.



In den Figg. 3, 4, 5 und 6 hat Verfasser eine Übersicht der älteren und neueren Resultate gegeben. Die Ordinate bezeichnet jedesmal die Anzahl  $n$  der Kondensationskerne pro Kubikzentimeter in der staubfreien nassen Luft, und zwar in verschiedenen Skalen, je nachdem  $n \cdot 10^{-2}$ ,  $n \cdot 10^{-3}$ ,  $n \cdot 10^{-6}$ . Die Abszisse ergibt (unten) den relativen adiabatischen Druckabfall

$\delta p/p$ , oder auch (oben) die Volumausdehnung  $v_1/v$ . Die Hauptfarben der Koronen sind abgekürzt (*g* grün, *y* gelb, *r* rot, *c* tiefrot usw.). *W* bezieht sich auf Resultate C. T. R. Wilsons<sup>1)</sup>, *T* auf die klassischen Resultate J. J. Thomsons, welche mit Wilson übereinstimmen. *X*, *R* beziehen sich auf Einwirkung der *X*-Strahlen, bzw. der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums, und zwar aus einer Entfernung *D* außerhalb der Nebelkammer. *L* ergibt sich für  $D = \infty$  und entspricht also der staubfreien gesättigten Luft. Resultate, welche entweder mit *B* oder sonst nicht weiter bezeichnet sind, wurden mit verschiedenen Formen des Apparates Fig. 1 erhalten. Verschiedene Beobachtungsreihen werden oft durch Indizes ( $L_1$ ,  $L_2$  usw.) bezeichnet.

Bei den Dampfkernen der staubfreien gesättigten Luft unterscheidet man nach Wilson eine Kondensationsgrenze, unterhalb welcher die Kondensation überhaupt aufhört, und eine Nebelgrenze, oberhalb welcher die Koronen rasch anwachsen. Der Verlauf ist aber kontinuierlich. Unter der Abszissenachse sind diese Punkte sowohl für gewöhnliche wie für hochionisierte Luft besonders angegeben.

Die Kurven sind also durchweg Verteilungskurven. Im allgemeinen nimmt die Größenordnung der Kerne mit zunehmendem  $\delta p/p$  ab. Bei den Dampfkernen hat man es daher mit der inneren oder Molekularstruktur des Wasserdampfes zu tun und es sind die Resultate in dieser Hinsicht wichtig. Bei gegebenem Temperaturverhältnis usw., finden sich im gesättigten Wasserdampf stets ganz bestimmte Aggregate oder Molekularkomplexe definitiver Größe in ganz bestimmter relativer Anzahl vor. Dieselben werden in gleicher Anzahl sofort erneuert, wie oft auch man sie niederschlagen mag.

Alle Kurven laufen schließlich in einer Asymptote aus, die wahrscheinlich horizontal sein sollte und einer doppelten Interpretation fähig ist. Entweder sind bei der betreffenden Volumausdehnung, bzw.  $\delta p/p$ , alle Kerne abgefangen, welche der gegebenen Abkühlung entsprechen (z. B. bei den Kurven der Radiumeinwirkung), oder es läßt die Abkühlfähigkeit, daher die Kondensationsfähigkeit der Nebelkammer nach (z. B. bei

1) Die *W*-Kurven der Figg. 3 und 5 haben nur die Bedeutung eines Versuches, alle vorhandenen Resultate übersichtlich darzustellen. Wilson selbst gibt nur Farben und Ausdehnungen an.

den Kurven für staubfreie Luft). Es ist nicht immer leicht, zwischen diesen Bedingungen zu unterscheiden. Effektiv große Kerne verdecken die kleinen mehr und mehr, je nach dem Größenunterschiede. Nach J. J. Thomson ist die elektrische Ladung einer effektiven Vergrößerung des Kernes äquivalent und es würden sich die ungeladenen Ionen sogar kleiner als die Dampfkerns erweisen.

7. *Desgleichen spezielles.* In bezug auf die Kerne der gesättigten staubfreien Luft gibt Figg. 3 und 4 sechs ältere, zu verschiedenen Zeiten gemachte Beobachtungsserien. Die Unterschiede sind wahrscheinlich Temperaturfunktionen, da man einige Prozent Zunahme der Nukleation pro Grad Zuwachs der Temperatur annehmen muß. In den neueren Resultaten, Figg. 5, 6, erlischt die Kondensationsfähigkeit des Apparates oberhalb der grünen Koronen, etwa bei  $1,5 \times 10^6$  Kernen pro Kubikzentimeter und bei  $\delta p/p = 0,41$  oder  $v_1/v = 1,45$ . Unterhalb dieser Grenze ist die Kurve gut angedeutet. Der Anstieg oder die Nebelgrenze fängt etwa bei  $\delta p/p = 0,31$ ,  $v_1/v = 1,30$  an. Darunter verläuft (vgl. Fig. 6) die vermutete Ionenregion, in welcher etwas über tausend Kerne zugegen sind, sehr allmählich abnehmend bis  $\delta p/p = 0,262$  oder  $v_1/v = 1,24$ . Das ist die vom Apparat (Fig. 1) gegebene Kondensationsgrenze der Dampfkerns. Es liegt dieser Punkt also definitiv unter Wilsons  $1,25 = v_1/v$ , welcher bei ihm mit den negativen Ionen zusammenfällt. Setzt man die Luft der Einwirkung des Radiums aus ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen), so läßt sich die Nukleation über verhältnismäßig niedrige Asymptoten nicht leicht hinaufzwingen. Eine Radiumkapsel<sup>1)</sup> (10000 X, 300 mg), an der Außenwand der Kammer befestigt, gibt im Maximum unter 200000 Ionen, eine solche<sup>2)</sup> mit 10000 X, 700 mg, unter 300000 Ionen pro Kubikzentimeter.

Das hängt damit zusammen, daß die Anzahl Ionen, welche pro Sekunde erzeugt werden, schlechtweg (§ 9) mit dem Quadrat von der Gleichgewichtsnukleation  $n$  anwachsen muß, also etwa mit der sechsten Potenz der Koronendurchmesser. Es ist also immer die Vergrößerung des Koronendurchmessers durch ein

1)  $R_1 + R_2$  in Fig. 5.

2)  $R_1 + \dots + R_5$  in Fig. 5.

enorm rasches Anwachsen des Erzeugungskoeffizienten bedingt. In dieser Beziehung ist die außerordentlich kräftige Einwirkung der X-Strahlen merkwürdig.

Bei den Ionen beginnt aber im Apparat (Fig. 1) die Kondensation bereits wesentlich unter  $\delta p/p = 0,26$  oder unter  $v_1/v = 1,23$ , also deutlich unterhalb des Punktes für staubfreie Luft oder des Wilsonschen Punktes für negative Ionen, welcher letzterem gleichbedeutend ist.

Schließlich erniedrigen die X-Strahlen die Kondensationsgrenze der negativen Ionen noch weiter, bis auf etwa  $\delta p/p = 0,247$  oder etwas unter  $v_1/v = 1,223$ , deutlich unterhalb des nämlichen Punktes der Einwirkung des schwachen Radiums. Im Vergleich mit den Luftkurven (Dampfkerne) ist der Anstieg bei der starken Ionisation im Feld der X-Strahlen ebenfalls steiler, fast plötzlich. Verfasser konnte aber im obigen Apparat nicht über die grünen Koronen hinauskommen, d. h. es ließen sich etwa  $10^6$  Ionen bei dem adiabatischen Druckabfall  $\delta p/p = 0,29$  oder  $v_1/v = 1,27$  abfangen. Darüber hinauszukommen ist entweder deswegen unmöglich, weil der Apparat versagt, oder es sind sämtliche Ionen in der Tat niedergeschlagen. Wahrscheinlich ist letzteres der Fall.

Die Dampfkerne der gesättigten Luft in der Gegenwart der Ionen als Kondensationskerne zu verwenden, gelingt im allgemeinen nicht. Die Ionen beanspruchen den ganzen Wassergehalt der Luft für sich. Nur bei schwächerer Ionisation (vgl. Fig. 3; etwa bei  $n = 20000$ , z. B. im Falle des Radiums, 100 mg, 10000 X, im Abstand  $D = 40$  cm) kommen die Dampfkerne bei erhöhter Ausdehnung,  $v_1/v$ , zur Geltung. Die Kurve verläuft dann auch etwas anders, je nachdem das Glasinnere durch stetiges Umspülen naß oder verhältnismäßig trocken (nicht umspült) erhalten wird. Auch bei etwas stärkerer Ionisation,  $n = 40,000$  etwa, fängt man noch Ionen und Dampfkerne zugleich auf, aber nur bei sehr starker Exhaustion. Die Kondensation ist dann diffus und koronenlos.

Bemerkenswert ist, daß in Nebelkammern obiger Art sowohl die Kondensationsgrenzen wie die Verteilungskurven durchweg unter den Werten zu liegen kommen, welche Wilson (und andere, vgl. w. u.) in seinem Kolbenapparat ermittelten. Man vergleiche die *W*-Punkte in Figg. 3 bis 6 mit den übrigen.



Verfasser findet außerdem einen deutlich ausgesprochenen Gang der Kondensationspunkte mit der Stärke des Strahlenfeldes, während bei Wilson alles fest sitzt. Beurteilt man die Intensität der Strahlung nach dem Maximum  $n_0$  der erzeugten Ionen (Asymptote), so liegen folgende Werte vor:

Staubfreie gesättigte Luft	$v_1/v = 1,24$	$n_0 \times 10^{-3} = 1,5$
$\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen	1,225	$n_0 \times 10^{-3} = 100$ bis 150
X-Strahlen	1,22	$n_0 = 10^5$ bis $2 \times 10^6$

Nun verhält sich die Stärke des Strahlenfeldes schlechtweg (§ 9) wie  $n_0^2$ , d. h. wenn die Strahlungsintensität von 1 bis  $10^4$  oder 1 bis  $10^6$  wächst, so fallen die Kondensationsgrenzen  $v_1/v = 1,24$  um 1,2 bzw. 1,6 Proz. ab.

In den Figg. 3, 5, 6 (in letzterer zehnfach verkleinert) sind die Ionisationswerte, welche J. J. Thomson mit dem Wilsonschen Apparat bei Gelegenheit seiner  $e$ -Bestimmung erhielt, unter  $T$  und  $T'$  zur Übersicht eingetragen. Diese beziehen sich selbstverständlich auf die Wilsonschen Kondensationsgrenzen. Die beiden, den negativen sowie den positiven Ionen entsprechenden Stufen im Verhältnis  $n_- : n_+ = 1:2$ , welche Wilson<sup>1)</sup>, Thomson<sup>2)</sup>, Przibram<sup>3)</sup> mit dem Wilsonschen Apparat erkennen, lassen sich in obiger Kondensationskammer nicht nachbilden. Es ist dies etwas schwer zu erklären, weil sich die Dampfkerne in Gegenwart der mäßigen Ionenzahl sehr wohl abfangen lassen. Es müssen daher sämtliche positive Ionen, auf welche die Kondensation viel leichter stattfindet als auf Dampfkerne, vorher zur Fällung gebracht worden sein.

8. *Wasserkerne. Verhalten bei sukzessivem identischen Druckabfall.* Wasserkerne werden besonders bei der Verdampfung von Nebeltropfen erhalten, und zwar am bequemsten bei der Kompression vermittelt der durch das Filter hereintretenden staubfreien Luft. Dieselben unterscheiden sich je nach den Kondensationskernen, auf welchen die Nebeltropfen niedergeschlagen wurden. Unter vielen Unterscheidungsmethoden, welche Verfasser probierte, bewährte sich die oben vermerkte der sukzessiven Partialexhaustionen am besten. Die Kerne

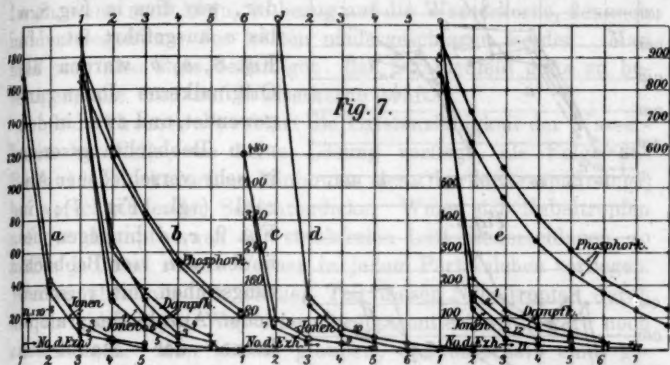
1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. London 189. p. 265—307. 1897.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 5. p. 346. 1903.

3) H. Przibram, Wiener Ber. 115. Abt. IIa. Januar 1906.



werden durch die zahlenmäßig aufeinanderfolgenden gleichen Ausdehnungen, mit Einschluß des Gravitierens, schließlich zum Verschwinden gebracht.



Einige typische Versuchsreihen mögen in Kurven wiedergegeben werden. In Fig. 7, a bis e, gibt die Abszisse die laufende Zahl der Partialexhaustion an, die Ordinaten zeigen die Anzahl der Wasserkerne pro Kubikzentimeter bzw. die Anzahl der Nebeltropfen, die sich darauf niederschlagen. Zwischen je zwei Exhaustionen findet in möglichst kurzer Zeit die entsprechende Verdampfung statt. Bei den ersten Exhaustionen wird natürlich auf den Originalkernen präzipitiert, wonach die Kurven benannt sind. Verwendet wurden Lösungskerne (Phosphoremanation), Ionen und Dampfkerne in staubfreier gesättigter Luft. Man überblickt sofort, daß das Verhalten dieser Kerne den sukzessiven Verdampfungen gegenüber ein ganz verschiedenes ist. Die Anfangs- $n$ -Werte sind bedeutend variiert.

Knüpft man an obiger Gleichung für die  $x^{\text{ste}}$  Nukleation  $n_x$  in bezug auf die erste  $n_1$  an, welche sich für Lösungskerne bewährt, so muß man nunmehr einen neuen Koeffizienten  $(1-x)$  einführen, welcher den relativen Verlust bei den Verdampfungen der Reihe nach anzeigt. Nun ist  $x$  für jede Verdampfung verschieden, und zwar mit wachsender Anzahl abnehmend. Daher gilt

$$n_x = n_1 y^{x-1} x' x'' \dots II.$$

Diese Überlebenskoeffizienten  $x, x', x'' \dots$  stellt man am besten in bezug auf den Durchmesser  $d$  (in Zentimetern) der verdampfenden Nebeltropfen dar, wie dies in Fig. 8, *a* bis *e* ausgeführt ist. In Fig. 8, *a, b* wurden als Originalkerne Ionen angewendet, und zwar in den neun Beobachtungsreihen in sehr verschiedener Anzahl (vgl. Fig. 7); in Fig. 8, *c, d* hingegen befinden sich vier Beobachtungsreihen mit verschiedener Anzahl der Dampfkern der staubfreien gesättigten Luft. Bei Lösungskernen (Phosphor-emanation) ist  $x = 1$ .

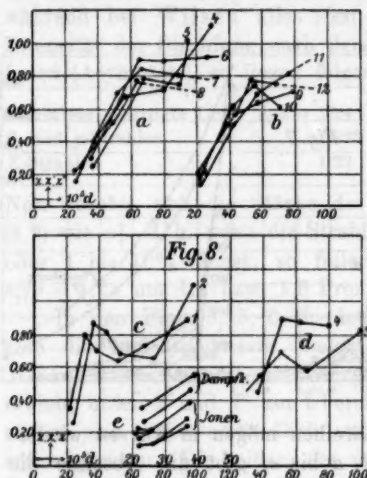


Fig. 8.

Fig. 8, *e* zeigt das parallele Verhalten im Falle von Dampfkernen und von Ionen in den ersten Exhaustionen.

Man übersieht also, daß bei Lösungskernen, die Dampfdruckerniedrigung durch Lösung (bei fortschreitender Verdampfung) schließlich die Dampfdruckerhöhung infolge der Krümmung kompensiert und überkompensiert. Daher ist  $x = 1$ . Bei Wasserkernen, welche auf Ionen und Dampfkernen niedergeschlagen wurden, ist dies im ganzen nur bedingterweise der Fall. Es findet bei jeder Verdampfung ein Verlust,  $1 - x$ , an Wasserkernen statt. Dieser Verlust ist um so größer, je kleiner die Nebeltropfen. Er ist weitaus am bedeutendsten in der ersten Verdampfung der Nebeltropfen ausgesprochen, wo er  $(1 - x)$  über 80 Proz. betragen kann. Der Verlust der Verdampfung ist ferner (*caet. par.*) größer bei ursprünglich auf Ionen niedergeschlagenen Wasserkernen als bei solchen, die auf Dampfkernen niedergeschlagen wurden (vgl. Fig. 8, *e*). Besonders bei letzteren spricht sich die Größe der Anfangsevaporation aus. Welche Bedeutung dem fernerer Verlauf des Koeffizienten  $x$  in Fig. 8, *c, d* zuzuschreiben ist, läßt Verfasser

dahingestellt. Wegen der Kleinheit dieser Werte sind mehr als drei,  $x$ ,  $x'$ ,  $x''$ , deswegen schwer zu erhalten, weil die Koronen rasch verschwinden. Zu bemerken wäre noch, daß die Ionen, wenn auch klein, in bezug auf die Wasserkerne, dennoch in der Gegenwart der letzten niedergeschlagen werden. Man muß sich also stets beeifigen, das Strahlenfeld ganz zu beiseitigen, ehe man auf Wasserkerne prüft.

J. J. Thomson<sup>1)</sup> erklärt die Existenzfähigkeit der Wasserkerne im Falle, wo keine Lösung vorliegt, als Folge des Reinold-Rückerschen Minimums der Oberflächenspannung<sup>2)</sup> bei verschwindender Schichtendicke. Wenn sich Nebeltropfen auf den Dampfkernen der staubfreien Luft niederschlagen, so müßte ja ideal reines Wasser in jedem Partikelchen vorliegen. Warum aber nur ein kleiner Teil dieser Nebeltropfen durch die übrigbleibenden Wasserkerne repräsentiert wird, wäre noch zu erledigen. Man könnte glauben, daß unterhalb eines gewissen Durchmessers  $d$  die Nebeltropfen vollständig verschwinden, oberhalb desselben aber Wasserkerne bilden. Das ist aber nicht der Fall; insbesondere weil ja alle Wassertropfen derselben Korone beisteuern. Ferner wäre der kritische Reinold-Rückersche Durchmesser bedeutend viel kleiner, als den Nebeltropfen zukommt. Daß die Zeitdauer zwischen den Verdampfungen keinen entsprechenden Einfluß hat, hat Verfasser dadurch geprüft, daß in verschiedenen Beobachtungsreihen Intervalle von 1, 2 bzw. 6 Min. eingehalten wurden. Im Verlauf der Zeit zeigen überhaupt die verschiedenen Wasserkerne keine bemerkenswerten Unterschiede. Was die Verschmelzung der Nebeltropfen bei Kollision usw. infolge der Unruhe während der Verdampfung anbetrifft, so müßte dies ja im gleichen Verhältnis ebenfalls bei Phosphornuclei zutreffen.

Es scheint also ein Verhalten eigener Art vorzuliegen, und Verfasser hat ursprünglich die ganze Erscheinung, sowohl bei Lösungskernen als bei Ionen und Dampfkernen (wahrscheinlich irrtümlich), als Lösungsphänomen aufzufassen gesucht.

1) J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, Cambridge. chap. VII. p. 152—154. 1903.

2) Mit besonderer Rücksicht auf die langsam sich bewegenden Ionen haben Langevin und Bloch den Gegenstand eingehend verfolgt.

9. *Verlust der Ionen* (geladenen Kondensationskernen) in gesättigter Luft im Laufe der Zeit. Da die Verschwindungskoeffizienten der Ionen aus rein elektrischen Messungen bekannt sind, so könnte man daran denken, die Koronen in bezug auf die Kernzahl  $n$  auf diese Weise zu eichen. Ein gegebenes Strahlungsfeld erzeuge  $a$  Kerne pro Kubikzentimeter pro Sekunde, während  $b n^2$  verschwinden. Dann ist:

$$dn/dt = a - b n^2.$$

Wird nun das Strahlungsfeld  $t$  Sekunden vor der Exhaustion abgeschnitten ( $a = 0$ ), so gilt:

$$1/n = 1/n_0 + b(t - t_0).$$

Kennt man nun die relative Nukleation  $n/n_0$  (man könnte sie z. B. wie in § 2 ermitteln), so ließe sich die absolute Nukleation berechnen, d. h.

$$n_0 = (n_0/n - 1)/b(t - t_0).$$

Diese einfache Vermutung des Verfassers stieß aber in den Versuchen auf ungeahnte Schwierigkeiten, die darin fußen, daß der in der Nebelkammer ermittelte Koeffizient  $b$  gewöhnlich über dreimal die Größenordnung  $b = 10^{-8}$  des elektrischen Koeffizienten übertrifft, während er bei abnehmender Kernzahl wohl über das Zehnfache anwachsen kann. Folgendes Beispiel möge herausgegriffen werden:

Zeit $t$	Nukleation $n \times 10^{-3}$	$b \times 10^8$ (sukzessiv)	$b \times 10^8$ (Gruppen)
0 Sek.	83	2,9	3,8
5 "	38	2,1	4,1
10 "	27	3,3	5,7
20 "	14	4,2	13,4
30 "	9	3,5	
60 "	5	15,0	
120 "	1		

Man könnte nun glauben, daß sich durch die Exhaustion nur ein Teil der vorhandenen Ionen niederschlägt, z. B. der  $m^{\text{te}}$  Teil. Dann wäre allerdings:

$$-dn/dt = m b n^2,$$

oder der Koeffizient  $b$  wäre vermehrt. Auf diese Art erklärt sich aber nicht, warum  $b$  bedeutend zunimmt, wenn  $n$  ab-

nimmt. Die Versuche zeigen ferner, daß  $b$  ganz allgemein mit  $1/n$  wächst, sei es, daß die geringe Nukleation durch schwaches Strahlungsfeld (wenige Kerne erzeugt), oder durch geringe Exhaustion (wenige Kerne abgefangen), oder endlich durch Verluste im Laufe der Zeit (es bleiben nur wenige der ursprünglichen Kerne übrig) erhalten wurde.

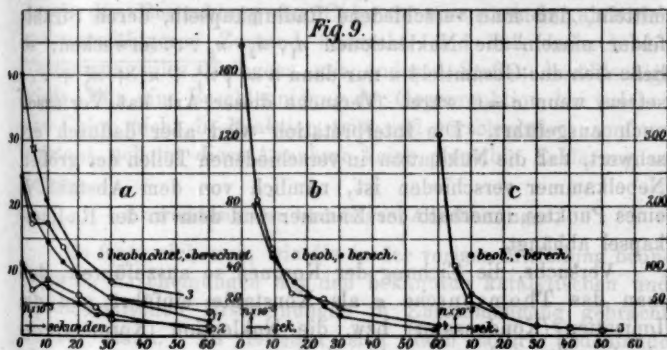
Verfasser hat nun zunächst die Annahme, welche ihm bei seinen Versuchen mit Phosphorkernen im Dampfstrahl gute Dienste leistete, herangezogen. Man mache den Ansatz, daß neben dem Verlust durch gegenseitige Koaleszenz  $b n^2$  ein Absorptionsverlust  $c n$  besteht. Dann gilt also:

$$dn/dt = a - b n^2 - c n,$$

oder integriert für den Fall  $a = 0$ :

$$1/n = 1/n_0 + (1/n_0 + b/c)(e^{c(t-t_0)} - 1).$$

Koronenversuche sind nun zahlenmäßig nicht scharf genug, um zwischen  $b$  und  $c$  genau zu unterscheiden. Konstantenpaare kompensieren sich. Setzt man aber  $b = 10^{-6}$ , so wird  $c = 0,036$ . Auf diese Weise sind die fünf Beobachtungsreihen in der Fig. 9,  $a, b, c$  dargestellt, wo die Beobachtungsergebnisse



selbst durch kleine Kreise von den berechneten Werten unterschieden sind. Die Übereinstimmung ist, in Anbetracht der Art der Versuchsbeschränkungen, eine befriedigende.

Man bemerkt, daß der Koeffizient

$$\frac{dn/dt}{n^2} = \frac{c}{n} + b$$

nur bei sehr großen  $n$  mit  $b$  übereinstimmt; bei kleinen  $n$  aber über alle Grenzen wachsen kann. Ist z. B.  $n = 10^6$ , so ist der Einfluß des  $c/n$  kaum merklich; fällt aber die Nukleation auf  $n = 10^4$  herab, so muß  $c/n$  bereits bedeutend überwiegen, in derselben Art, wie sich der Koeffizient aus den Beobachtungen selbst faktisch entnehmen läßt.

Man könnte daran denken, daß sich bei der Eichung systematische Fehler eingeschlichen haben. Wäre z. B.  $n$  die wahre,  $N$  die akzeptierte Nukleation, und  $N = A + Bn$ , wo  $A$  und  $B$  Konstanten sind, so ergebe sich zwar

$$-dN/dt = b'N + c'N + d' \text{ für } a = 0.$$

Nun verschwinden aber  $c'$  und  $d'$  wie die erste und zweite Potenz von  $A$ , während dem  $A$  kein Sinn beizulegen ist.

Schließlich wird das Quadrat der Gleichgewichtsnukleation  $dn/dt = 0$  bei einem gegebenen Strahlenfeld nicht mehr die Intensität  $a$  messen. Es ist nun

$$n = \frac{c}{2b} (1 + \sqrt{1 + 4ab/c^2}).$$

Wollte man also die Eichung der Nebelkammer dadurch vermitteln, daß man verschiedene Radiumkapseln, deren Strahlenfelder einzeln die Nukleationen  $n_1, n_2, n_3 \dots$  erwecken, so ließe sich das Gesamtfeld  $n$  nur dann  $n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + \dots}$  setzen, wenn  $c = 0$  wäre. Versuche dieser Art hat Verfasser auch ausgeführt. Die Interpretation wird aber dadurch erschwert, daß die Nukleation in verschiedenen Teilen der großen Nebelkammer verschieden ist, nämlich von dem Abstand  $D$  eines Punktes innerhalb der Kammer und dem in der Radiumkapsel abhängt.

Versuche, die Eichung der Koronen so auszuführen, daß man das Thomsonsche  $e$  als Konstante einführt und die Ionisation (Kondensator) bzw. die Nukleation (Koronen) zugleich mißt, sind noch nicht erledigt.

Providence, Rhode Island, U.S.A., Brown University.

(Eingegangen 14. August 1907.)

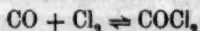


**3. Über chemische Lichtwirkungen. II.**  
**Photochemisch sensibilisierte Gasreaktionen und**  
**eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung;**  
**von Fritz Weigert.**

Vor kurzer Zeit war zum erstenmal experimentell festgestellt worden, daß das Gleichgewicht der Phosgenzersetzung und Bildung im Licht sich nicht verändert, daß die Bestrahlung dieselbe Wirkung hat, wie ein zugesetzter Katalysator.<sup>1)</sup> In diesem Sinne beschleunigt die Bestrahlung nicht nur die Vereinigung der beiden Gase Kohlenoxyd und Chlor, sondern wirkt in gleicher Weise auf die Dissoziation des Kohlenoxydchlorids. Die bisher angenommenen Erklärungsversuche für die ziemlich allgemeine Beschleunigung von Chlorreaktionen durch Licht basieren fast durchweg auf der Annahme, daß durch die Bestrahlung das Chlor in einen neuen „aktiven“, reaktionsfähigeren Zustand übergeht, und daß dadurch die Vereinigung des Halogens mit anderen Stoffen beschleunigt wird. Für eine Beschleunigung der Gegenreaktion, bei welcher das Chlor nicht in Reaktion tritt und verschwindet, sondern entsteht, scheint diese Annahme keine plausible Erklärung zu liefern.

**Anwendung der bisherigen Anschauungen.**

Es fragt sich nun, wie die in der vorigen Mitteilung beobachteten Erscheinungen mit den bekannten katalytischen und photochemischen Erscheinungen in Zusammenhang gebracht werden kann. Es ergeben sich dann sofort bedeutende Schwierigkeiten. Wir wollen den beobachteten Fall der umkehrbaren Reaktion



zunächst im Dunkeln betrachten und die Konzentrationen der einzelnen Komponenten CO, Cl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> mit  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  be-

1) F. Weigert, Ann. d. Phys. 24. p. 55. 1907.



zeichnen, dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c_1 c_2 - k_2 \cdot c_3,$$

und beim Gleichgewicht wird sie = 0

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_3}{c_1 c_2}.$$

Wenn wir nun den Einfluß der Bestrahlung auf das System berücksichtigen, so ist derselbe nach den bisherigen Anschauungen ein derartiger, daß in jedem Raumelement die obigen Formeln allerdings unverändert gelten, daß die Geschwindigkeitsfaktoren  $k$  aber sich der Bestrahlung entsprechend ändern.<sup>1)</sup> Diese Auffassung führt aber beim Gleichgewicht aus mehreren Gründen zu Widersprüchen mit den im vorhergehenden festgestellten Tatsachen. Wenn wir unendlich dünne Schichten betrachten, so müßte der Fall eintreten, daß für beide Geschwindigkeitsfaktoren  $k$  die Beschleunigung bei einer bestimmten Lichtstärke genau die gleiche wäre, denn ihr Quotient  $K$ , der das Gleichgewicht der Reaktion bedingt, müßte ungeändert bleiben. Da wir aber die Einwirkung des Lichtes in Beziehung zu der optischen Absorption der *verschwindenden* Stoffe bringen müssen, und da beide Komponenten: Phosgen und das Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor zwei gänzlich verschiedene Absorptionsspektren haben<sup>2)</sup>, so wäre

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. V. Aufl. p. 765; vgl. auch R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53. p. 398. 1906.

2) Um dies experimentell zu bestätigen, wurde das Absorptionsspektrum des Phosgens photographiert. Mir stand allerdings nur ein Instrument mit Glasoptik zur Verfügung, da aber bei den Versuchen stets nur in Glasgefäßen gearbeitet wurde, so kamen die von Glas absorbierten Strahlen nicht mehr in Betracht. Eine weitere Abgrenzung des wirksamen Strahlengebietes ergab die Tatsache, daß die Reaktion selbst hinter einer Glimmerplatte vom Licht beeinflusst wurde. Es wurden deshalb zum Vergleich in gleichen zugeschmolzenen Glasröhren flüssiges Phosgen und Wasser, welches alle hier interessierenden Strahlen hindurchläßt, untersucht und festgestellt, daß bei Absorption durch Phosgen der ultraviolette Teil des Spektrums eine größere Ausdehnung hatte, als wenn Wasser und eine Glimmerplatte gleichzeitig absorbierten. Die Stärke der photographischen Wirkung war bei Phosgen + Glimmer und Wasser + Glimmer ungefähr die gleiche. Es geht hieraus hervor, daß flüssiges

die gleiche Wirkung vielleicht zufällig bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis möglich; es ist aber nachgewiesen worden, daß das Gleichgewicht bei drei verschiedenen Temperaturen und somit bei drei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen nicht verschoben wird.

Nun haben wir aber endliche Schichtdicken und endliche Konzentrationen in unseren Bestrahlungsgefäßen. Die Lichtintensität ändert sich also durch die Absorption von Schicht zu Schicht. Die rechnerische Behandlung dieser Verhältnisse unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Diffusion und Konvektion hat nun ergeben, daß die Ordnung der photochemischen Reaktion scheinbar kleiner wird, als die nach den stöchiometrischen Beziehungen erwartete, und für *vollständige* Absorption um eins fällt. Wie bei der Untersuchung der umkehrbaren photochemischen Reaktion



festgestellt wurde, kommt diese scheinbare Änderung der „Ordnung“ der Reaktion auch beim Gleichgewicht zum Ausdruck.<sup>1)</sup>

Es würde auch bei dieser Betrachtung die Möglichkeit bestehen, daß bei ganz bestimmten Verhältnissen der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten im Licht gleich der Dunkelgleichgewichtskonstante  $K$  ist. Da aber bei *unvollständiger* Absorption die scheinbare Ordnung der Reaktion einen variablen Wert hat und da schon eine Änderung der Schichtdicke denselben verändert, so ergibt sich das natürlich unmögliche Resultat, daß es bei Bestrahlung durch einfache Veränderung der Schichtdicke möglich ist, das Gleichgewicht zu verschieben. Wenn man die Bildung von Zwischenkörpern zur Erklärung des charakteristischen Verlaufs photochemischer Reaktionen

und um so mehr gasförmiges Phosgen die Strahlen, welche in den Ofen durch die Glimmerplatte hindurchgelassen werden, und welche nachgewiesenermaßen seine Dissoziation beschleunigen, *nicht* oder *nur in sehr geringem Maße* absorbiert. Analog durchgeführte Versuche mit gasförmigem Chlor ergaben, daß das Licht schon bei längeren Wellen abgeschnitten wurde, als durch eine Glimmerplatte. Von Glimmer durchgelassene Strahlen werden also vom Chlor noch absorbiert.

1) R. Luther u. F. Weigert, l. c. p. 421.

heranzieht, so würden trotzdem die zuletzt gemachten Einwände bestehen bleiben.

**Eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung.**

Die Schwierigkeiten werden sofort gehoben, wenn man die Gegenwart eines *heterogenen* Katalysators in dem Gasgemisch annimmt, und es soll im folgenden versucht werden, auf Grund einer solchen Annahme eine Theorie der katalytischen Lichtreaktionen aufzustellen, welche mit dem bisher bekannten Beobachtungsmaterial nicht im Widerspruch zu stehen scheint.

Wenn man annimmt, daß in dem bestrahlten Chlor irgendwelche neue isolierte Molekülkomplexe entstehen, ähnlich den Nebelkernen in Gasen, die mit äußerst kurzwelligem Licht bestrahlt werden, und wenn man weiter annimmt, daß an der Oberfläche dieser Teilchen die Reaktion mit sehr großer Geschwindigkeit stattfindet, so wirken diese „*Reaktionskerne*“, wie sie im folgenden genannt werden sollen, analog wie die einzelnen Platinteilchen in einer kolloidalen Platinlösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd als mikroheterogene Katalysatoren.<sup>1)</sup>

Wenn wir die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor bei gewöhnlicher Temperatur betrachten, bei der das Gleichgewicht fast völlig auf der Phosgenseite liegt, so verarmt das Gas an der Oberfläche der Reaktionskerne vollständig an Chlor und Kohlenoxyd, und nach der Nernstschen Theorie der heterogenen Reaktionen<sup>2)</sup> wird der Fortgang der Reaktion dann nur durch den langsam verlaufenden Vorgang der Diffusion der Reaktionsteilnehmer zum Katalysator hin geregelt. Es bildet sich um den Reaktionskern eine Hülle aus, in welcher die Gaszusammensetzung nach dem Zentrum hin kontinuierlich variiert, und welche bei ihrer Kleinheit im stationären Zustand konstante Dicke hat. Durch diese diffundieren die Gase proportional ihrem Diffusionskoeffizienten und proportional ihrer Konzentration hindurch.

Es ist bei diesen Überlegungen nicht nötig, das bestrahlte System im Sinne der Phasenregel, welche ja nur für wahre

1) G. Bredig u. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31. p. 324. 1899; G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 12. p. 482. 1906.

2) W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie. V. Aufl. p. 577.

Gleichgewichtszustände gilt, als heterogen anzunehmen, vielmehr sind die Reaktionskerne wahrscheinlich als größere gasförmige Molekelkomplexe zu betrachten, welche in mehr oder weniger dichter Verteilung durch die bestrahlte Gasmasse diese inhomogen machen. Die Wirkungsweise einer solchen ausgezeichneten Stelle in einem System von demselben Aggregatzustand als heterogener Katalysator sei an einem Beispiel in einer Lösung kurz erläutert. In einem Reagenzglas sei eine wässrige Lösung von Jod und Stärke enthalten. Die blaue Jodstärke bildet sich in diesem Falle nicht, da die Reaktion nur bei Gegenwart des Trijodions eintritt. Wenn man nun auf den Boden des Glases einen Krystall Jodkalium bringt, so löst sich derselbe und es bildet sich eine schwere, unten verbleibende Salzlösung, in deren Übergangsgebiet zu der Jod-Stärkelösung die blaue Jodstärke entsteht, während an diesen Stellen die Flüssigkeit an freiem Jod und Stärke verarmt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird dann lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Stoffe geregelt. In diesem Beispiel ist die Substanz des heterogenen Gebietes, nämlich das Jodion, selbst an der Reaktion beteiligt. Dasselbe findet zweifellos bei den meisten photochemischen Reaktionen gleichfalls statt. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß eine Katalyse an irgend einer Stelle, die von anderer Zusammensetzung, aber von gleichem Aggregatzustand wie das Gesamtsystem ist, auch ohne Bildung von Zwischenkörpern wirksam sein kann. Es wäre dies rein physikalisch durch eine Veränderung der Konzentrationen und Drucke in den Trennungsschichten zu verstehen.

Die beobachteten *Reaktionsgeschwindigkeiten* sind also *Diffusionsgeschwindigkeiten*. Eine gute Stütze für diese Annahme glaube ich in zwei Analogien zwischen Diffusions- und photochemischen Vorgängen zu sehen, welche allerdings, was die letzteren Erscheinungen betrifft, vorläufig meistens in gelösten Systemen geprüft wurden. Es sind dies die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit und die „Ordnung“ der Reaktion.<sup>1)</sup>

1) R. Luther u. F. Weigert, l. c. p. 408; R. Luther u. E. Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 43. 1906.

Die Geschwindigkeit der photochemischen Chlorknallgasvereinigung wurde von Bunsen und Roscoe untersucht und nahezu unabhängig von der Temperatur gefunden. Ganz analog ist der Temperaturkoeffizient der Diffusion der Gase nur ein sehr kleiner. Die Reaktionsordnung der Phosgenbildung nach Wildermann, der photochemischen Jodwasserstoffzersetzung nach Bodenstein und der Ozonzersetzung im ultravioletten Licht nach Regener ist in jedem Fall die einer monomolekularen Reaktion. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional dem Konzentrationsgefälle und verläuft nach den obigen beim Phosgen für niedrige Temperaturen gemachten Annahmen ebenfalls proportional der ersten Potenz der Konzentration.

Für gelöste Systeme stimmt der stets beobachtete Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen: 10—40 Proz. für eine Temperaturerhöhung von  $10^{\circ}$ , der viel kleiner ist als derjenige für gewöhnliche chemische Reaktionen<sup>1)</sup>, in der Größenordnung mit dem Temperaturkoeffizient der Diffusion gelöster Stoffe überein. Der Verlauf dieser Reaktionen ist stets monomolekular. Die vorstehenden Betrachtungen behalten natürlich nur unter der zu Anfang aufgestellten Bedingung ihre Gültigkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit an den Reaktionskernen sehr groß im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Diffusion ist. Trifft dies nicht zu, so bestimmen nicht mehr die Diffusionserscheinungen allein den Verlauf der photochemischen Reaktion. Als einziges Beispiel hierfür ist mir jedoch nur der abnorm hohe Temperaturkoeffizient rottempfindlicher Reaktionen, den Trautz<sup>2)</sup> beobachtete, bekannt.

Auf den Fall des Phosgengleichgewichtes bei höheren Temperaturen angewendet, würde die eingeführte Annahme besagen, daß bei Gegenwart von bestrahltem Chlor an den Reaktionskernen sich das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht einstellt, und daß die reagierenden Gase proportional der Differenz ihres jeweiligen Partialdruckes  $p$  und des Gleichgewichtsdruckes  $\pi$  dorthin diffundieren. Es werden demnach

1) E. Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 41. p. 1. 1902.

2) M. Trautz, Zeitschr. f. wiss. Phot. 4. p. 358. 1906.

beide Reaktionen proportional der Anzahl  $n$  der vorhandenen Reaktionskerne durch das Licht beschleunigt, bis in der ganzen Gasmasse die Gleichgewichtskonzentration herrscht. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  läßt sich also durch eine Formel ausdrücken, deren einfachste Gestalt

$$v = \frac{k \cdot D \cdot n}{\delta} (n - \pi)$$

sein würde.  $k$  bedeutet eine Konstante, in welcher das Volumen der Gasmasse, die Größe und andere Eigenschaften der Reaktionskerne enthalten ist,  $\delta$  die Dicke der idealen Gashülle, durch welche die Gase diffundieren, und  $D$  den mittleren<sup>1)</sup> Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Gase. Die quantitative Prüfung dieser Beziehung wurde noch nicht in Angriff genommen. Sie wird in ihrer Gestalt wahrscheinlich noch zu modifizieren sein, da die Zahl  $n$  der einzelnen Teilchen von der Konzentration des Chlors und der damit in direktem Zusammenhang stehenden Menge des absorbierten Lichtes abhängt. Die ideale Diffusionsschicht  $\delta$  wird sich mit der Bewegung der Teilchen ändern, ähnlich wie dies Bredig für kolloidale Platinlösungen ermittelt hat. Hierüber können erst spätere Versuche entscheiden.

Nach der im vorstehenden ausgesprochenen und begründeten Annahme ist bei der durch das Licht beschleunigten Phosgen- und Salzsäurebildung aus den Komponenten nicht die Reaktion selbst lichtempfindlich, sondern nur das selektiv absorbierende Chlor. Die Reaktion selbst ist als nichts anderes anzusehen, als ein Indikator auf die Anwesenheit von Reaktionskernen. Es soll an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, daß ich vorläufig noch keine Annahme über die Natur dieser Reaktionskerne, ob sie elektrisch neutral oder geladen sind, über die Art, wie die chemische Reaktion an ihnen stattfindet, über die Rolle, die vielleicht das Wasser dabei spielt, ihre Eigenbewegung und andere Fragen machen will. Ihre Eigenschaften sind wahrscheinlich ähnliche wie die der Gasionen, auf welche, da ihre Anzahl im Vergleich zu der Ge-

1) Das Medium, durch welches die Gase hindurchdiffundieren, ist nicht homogen.



samtgasmenge eine äußerst geringe ist, die Betrachtungen für isolierte Massenteilchen anwendbar sind.

Es soll hier auf eine Beziehung zwischen den im vorliegenden betrachteten rein katalytischen Lichtreaktionen und den in der ersten Mitteilung erwähnten umkehrbaren photochemischen Reaktionen hingewiesen werden. Das Chlor steht mit der Substanz der Reaktionskerne sicher in einem wahren photochemischen Gleichgewicht, welches bei der Bestrahlung sich einstellt und nur unter steter Vernutzung von strahlender Energie aufrecht erhalten werden kann. Das Gleichgewicht liegt jedoch wahrscheinlich fast vollständig auf der Seite des unveränderten Chlors. Das Potential der gemessenen sogenannten lichtempfindlichen Reaktion wird aber durch die Gegenwart der durch die Bestrahlung erzeugten Katalysatoren nicht geändert. Es steht hiermit in Einklang, daß Burgess und Chapman bei Nachprüfung der von Bunsen und Roscoe entdeckten Erscheinung der photochemischen Extinktion diese Erscheinung, durch welche eine chemische Vernutzung von Lichtenergie erklärt wurde, nicht wieder auffinden konnten.

#### Nebelbildung in bestrahltem Chlor.

Es kam nun darauf an, die Existenz der Reaktions- oder Nebelkerne in bestrahltem Chlor noch auf andere Weise zu erweisen. Zu dem Zwecke wurde in der von Lenard angegebenen Anordnung das Dampfstrahlphänomen untersucht.<sup>1)</sup> Chlor wurde aus einer Bombe in der schon von Lenard benutzten Anordnung in einen überhitzten Dampfstrahl geleitet und konnte auf dem Wege dorthin durch eine Quarzplatte hindurch mit einer großen Quarz-Hochspannungs-Quecksilberdampf Lampe von Heraeus bestrahlt werden. Dabei zeigte sich, daß die Dampfkondensation sehr viel deutlicher war, wenn das Chlor bestrahlt wurde. Die Erscheinung blieb auch bestehen, wenn zwischen die Lampe und die Quarzplatte eine Glimmerplatte oder ein blaues und violettes Glas eingeschaltet wurde. Die Dampfkondensation fand viel seltener statt, wenn das Licht gelbe, grüne, rote Gläser passierte, oder wenn es vollständig abgeblendet wurde. Mit bestrahlter Luft wurde

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 491. 1900.



in der hier benutzten Versuchsanordnung keine Wirkung bemerkt. Nach Beendigung dieser Versuche fand ich, daß drei englische Chemiker: Bevan<sup>1)</sup> und Burgess und Chapman<sup>2)</sup> dieselbe Erscheinung beobachtet hatten, als sie feuchtes Chlor und Chlorknallgas schnell ausdehnten. Sie fanden, daß eine geringere Ausdehnung der *bestrahlten* Gase nötig war, um Tropfen- und Wolkenbildung zu beobachten, als wenn die Versuche im Dunkeln oder bei gelbem Licht angestellt wurden. Wenn Chlor entweder mit starkem weißen Licht bestrahlt wurde, oder durch ein  $K_2Cr_2O_7$ -Filter hindurch, fanden Burgess und Chapman das in der Tabelle angegebene Verhältnis der Drucke  $p_1/p_2$ , welches die notwendige plötzliche Ausdehnung der Gase angibt, um die am Anfang der Zeilen stehenden Kondensationserscheinungen hervorzurufen.

Kondensations- erscheinung	$p_1/p_2$ weißes Licht	$p_1/p_2$ gelbes Licht
Feiner Regen . . . . .	1,3 — 1,33	1,42 — 1,44
Regen . . . . .	1,33 — 1,38	1,44 — 1,46
Regenwolke . . . . .	1,38 — 1,42	1,46 — 1,48
Dicke Regenwolke . . . .	1,42 — 1,45	1,48 — 1,50
Nebel . . . . .	1,46	1,51

Bevan erklärt die Erscheinung so, daß durch die Bestrahlung in dem Gase Molekülkomplexe von Wasser, Chlor und Wasserstoff entstehen, welche die Eigenschaft haben, übersättigten Wasserdampf zu kondensieren. Diese können in Salzsäure und Wasser zerfallen. Die Kondensationseigenschaften werden aber als etwas völlig Sekundäres und Nebensächliches betrachtet. Burgess und Chapman glauben Beweise zu sehen, daß die von Bevan angenommenen Zwischenkörper nicht entstehen, daß die in diesem Fall entstehende Nebelbildung durch die gleichzeitige Anwesenheit von Salzsäure und Wasserdampf bedingt ist, und die Nebelkerne nicht andersartig sind, als die unter gewöhnlichen Bedingungen im Gase vorhandenen. Eine sehr gute Bestätigung der neuen Annahme ergibt sich jedoch aus einem Versuche Bevans: Wenn in einem Chlorknallgas-Aktinometer die Salzsäurebildung

1) E. J. Bevan, Phil. Trans. A. 202. p. 71. 1904.

2) Burgess u. Chapman, Trans. Chem. Soc. 89. p. 1423. 1906.

bei der Bestrahlung begonnen hatte, so hörte die Reaktion dann sofort auf, wenn bei plötzlicher Ausdehnung des Gases in dem Reaktionsgefäß eine Wolke entstand. Im Sinne der Annahme würde dies bedeuten, daß die Reaktionskerne in dem Augenblick, wo sie mit einer flüssigen Wasserschicht bedeckt wurden, ihre katalytischen Eigenschaften einbüßen. Die Bildung von Kondensationskernen in Chlor, welches mit solchem Licht bestrahlt wird, das von dem Gase absorbiert wird, erscheint demnach sehr wahrscheinlich. Gegen die Existenz der Kerne spricht die Beobachtung, daß häufig Dampfkondensationen eintreten, wenn gleichzeitig chemische Reaktionen, z. B. Zerfall des Ozons etc. stattfinden<sup>1)</sup>, und tatsächlich findet ja eine Einwirkung von bestrahltem Chlor auf Wasser<sup>2)</sup> und Wasserdampf statt; aber gerade durch den zuletzt erwähnten Versuch von Bevan wird dieser Einward hinfällig.

#### Sensibilisierung von Gasreaktionen.

Von der Überlegung ausgehend, daß die Phosgen- und Salzsäurebildung lediglich einen Indikator auf die Anwesenheit von Reaktionskernen darstellt, versuchte ich, ob es nicht möglich wäre, irgend eine andere Reaktion durch die Reaktionskerne zu katalysieren. Eine solche durch bestrahltes Chlor katalysierte lichtunempfindliche Reaktion ist z. B. die in der ersten Mitteilung nachgewiesene *Dissoziation* des Phosgens, da ja festgestellt wurde, daß diese Substanz diejenigen Strahlen, welche seinen Zerfall beschleunigen, kaum absorbiert. Man kann in diesem Fall von einer Gasreaktion sprechen, welche durch gleichzeitige Anwesenheit des Chlors, dessen Absorptionsgebiet im sichtbaren Teil des Spektrums liegt, für diese Strahlenarten sensibilisiert wird. Es lag nahe anzunehmen, daß durch einfaches Beimischen selektiv absorbierender Stoffe, als welche bis jetzt nur die Halogene in Anwendung kamen, eine Sensibilisierung der verschiedensten Gasreaktionen möglich war, deren Verlauf ohne dieses Hilfsmittel durch *sichtbares* Licht nicht oder nur in äußerst geringen Massen beschleunigt wurde. Und es gelang in der Tat, eine Reihe solcher Reaktionen aufzufinden.

1) A. Uhrig, Dissert. Marburg 1903; vgl. dort auch die Literatur.

2) Wittwer, Pogg. Ann. 94. p. 598. 1855.

*Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser.* Wie Baker<sup>1)</sup> feststellte, ist diese Reaktion etwas lichtempfindlich. Er beobachtete, daß feuchtes Knallgas sich bei monatelangem Stehen in der Sonne in geringem Maße zu Wasser vereinigt. Über eine Vereinigung im äußersten ultravioletten Licht fand ich keine sicheren Angaben, obgleich dieselbe wahrscheinlich ist. Ich versuchte nun die Reaktion durch Beimengen von Chlor zu sensibilisieren und verfuhr auf folgende Weise. Elektrolytisch erzeugtes Knallgas wurde mit  $P_2O_5$  scharf getrocknet und demselben elektrolytisches Chlor, welches durch Wasser zunächst von mitgerissener Salzsäure, durch konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kupfersulfat von Wasser befreit war, zugemischt. Die Gase wurden gemeinsam durch ein weites Rohr aus farblosem Glase, welches von einem Wasserkühler umgeben war, geleitet und analysiert. Da hier und in den folgenden Fällen stets der aufzufindende Stoff in Gegenwart einer Anzahl anderer überschüssiger Gase vorhanden war, war ein qualitativer Nachweis nicht ausreichend, es mußte vielmehr stets eine quantitative Bestimmung eines Teiles der aus dem Bestrahlungsgefäß austretenden Gase ausgeführt werden. Bei der Analyse von Wasser, Chlor und Salzsäure nebeneinander erhielt ich brauchbare Resultate, wenn ich die aus dem Rohr austretenden Gase zunächst durch ein kleines Absorptionsgefäß mit Wasser leitete, welches durch einen Schliß mit einem U-Rohr verbunden war, das mit entwässertem Kupfersulfat gefüllt war. Beide Absorptionsgefäße wurden vorher zusammen gewogen. Nach dem Versuch wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion trockene Luft durch dieselben gesaugt, wieder gewogen und durch Titration die Menge der gebildeten Salzsäure bestimmt. Die Differenz derselben von der Gesamtgewichtszunahme wurde als Wasser in Rechnung gesetzt. Wenn das Rohr mit einer Quecksilberbogenlampe (160 Volt, 3 Amp.) bestrahlt wurde, wurden in einem Gasgemisch, welches ca. 24 Proz. Chlor enthielt, das fast vollständig in Chlorwasserstoff überging, der noch zur Wasserbildung zur Verfügung stehende Wasserstoff zu 44 Proz. zu Wasser oxydiert, welches sich in Tropfen an den Rohrwänden

1) H. B. Baker, Proc. Chem. Soc. 18. p. 40. 1902.

verdichtete. In anderen Versuchen wurden Ausbeuten von 37 und 38 Proz. erhalten. Die Ausbeute verringerte sich, wenn man das Gasgemisch in schnellerem Strome durch das Bestrahlungsgefäß streichen ließ. Ohne Chlor fand unter sonst gleichen Bedingungen keine merkliche Wasserbildung statt. Die Möglichkeit, daß das Wasser sich nicht direkt aus den Elementen, sondern nach den Reaktionsschema des Deakonschen Chlorprozesses



gebildet hat, wurde durch den Versuch widerlegt. Von Richardson<sup>1)</sup> war allerdings festgestellt worden, daß bei längerer Sonnenbestrahlung diese Reaktion beschleunigt wird. Unter den hier vorhandenen Bedingungen findet sie jedoch nicht oder in kaum merkbarer Weise statt. Vorher beigemengtes Chlor veranlaßt bei der Bestrahlung eine geringe Beschleunigung der Reaktion, welche jedoch weit hinter der bei der ersten Anordnung beobachteten zurückbleibt. Es ist dies gut im Sinne der oben ausgesprochenen Annahme zu deuten, daß bestrahltes Chlor einen Katalysator für den Deakonprozeß darstellt. Es soll hier auf eine interessante Analogie hingewiesen werden, welche bestrahltes Chlor zeigt, wenn es als „Reaktionskern“ oder als „Nebelkern“ wirkt. In letzterem Fall ist die kondensierende Wirkung nach Burgess und Chapman und Bevan bedeutend stärker, wenn Chlorknallgas, als wenn reines Chlor bestrahlt wird. Im ersteren Fall ist die Wasserbildung ungleich stärker, wenn das Chlor unter Salzsäurebildung verschwindet, als wenn es nicht selbst in Reaktion tritt, wie dies beim Deakonprozeß der Fall ist. Im Sinne der „Kern“-Hypothese ist dies vielleicht so zu deuten, daß in den Fällen, wo die Kernsubstanz selbst sich an der Reaktion beteiligt, wie dies bei den meisten photochemischen Chlorreaktionen sicher der Fall ist, die Katalysatoren durch das Licht stets frisch nachgeliefert werden müssen und daß sie dann eine größere Wirksamkeit haben.

Interessant ist es, daß es durch das Licht möglich ist, eine Wasserbildung aus den Elementen bei gewöhnlicher Temperatur im freien Gasraum zu bewirken. Nach der hier

1) Richardson, Journ. Chem. Soc. 51. p. 801. 1887.

aufgestellten Hypothese ist dies jedoch nur scheinbar, da die photochemische Knallgasvereinigung in derselben Weise als eine heterogene Reaktion zu betrachten ist, wie die Wasserbildung an Platinschwarz und anderen katalysierenden Oberflächen.

*Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd.* Daß diese Vereinigung durch ultraviolettes Licht beschleunigt wird, welches nicht von Uviolglas, dagegen von Quarz durchgelassen wird, wurde kürzlich von Coehn<sup>1)</sup> nachgewiesen. Es gelang diese Reaktion durch beigemischtes überschüssiges Chlor für *sichtbares Licht* zu sensibilisieren. Es wurde, wie beim vorigen Fall, nach der Durchströmungsmethode gearbeitet. Die Analyse wurde so ausgeführt, daß das ganze aus dem Bestrahlungsgefäß austretende Gasgemenge, welches  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und überschüssigen Sauerstoff enthielt, durch ein Absorptionsgefäß mit Wasser geleitet wurde. In diesem wurde der Gesamtsäuretitel und der Chloriontitel bestimmt, welche, im Falle, daß keine direkte  $\text{SO}_3$ -Bildung stattgefunden hat, äquivalent sein mußten. Die zu viel gefundene Schwefelsäuremenge gab ein Maß für die im Licht stattgefundene Oxydation der  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ . Die Ausbeute konnte bis jetzt bis auf 80 Proz. gesteigert werden.

In gewissem Sinne interessant ist es, daß es auch gelingt, auf die beschriebene Weise Stickstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Chlor durch die Bestrahlung zu Ammoniak zu vereinigen. Die Ausbeuten sind allerdings sehr gering. Ammoniak konnte jedoch unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln (Vermeidung aller Kautschukverbindungen etc.) stets sicher an Salzsäure gebunden nachgewiesen werden.

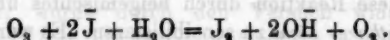
*Ozonersetzung.* Eine weitere Gasreaktion, die durch bestrahltes Chlor sensibilisiert wird, ist der Zerfall des Ozons.<sup>2)</sup> Es ist bekannt, daß dieses Gas, welches unter starker Abnahme der freien Energie in Sauerstoff übergeht, durch Erhitzung und durch ultraviolette Strahlen schnell zersetzt wird (Regener).<sup>3)</sup>

1) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 13. p. 545. 1907.

2) Die Anregung zu diesen Versuchen verdanke ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Warburg.

3) E. Regener, Ann. d. Phys. 20. p. 1083. 1906.

Ich leitete ozonisierten Sauerstoff, der in einer Entladungsröhre dargestellt wurde, in das stets benutzte gekühlte Bestrahlungsgefäß ein. Aus diesem trat das Gas, dem trockenes Chlor beigemischt werden konnte, durch ein Absorptionsgefäß, welches mit einer Jodkaliumlösung und einer bekannten Menge titrierter Salzsäure gefüllt war. Da Ozon durch Jodkali unter Entstehung von Hydroxylionen zersetzt wird, während gleichzeitig vorhandenes Halogen den Säuretiter unverändert läßt, ist es möglich, Chlor neben Ozon zu bestimmen.



Diese Bestimmungsmethode ist, wie Ladenburg<sup>1)</sup> nachwies, nicht quantitativ, sie genügt jedoch zu der vorläufig mehr qualitativen Prüfung der untersuchten Verhältnisse. Sehr charakteristisch für Ozon sind die bei der Absorption in Jodkalilösungen stets sofort auftretenden weißen Nebel von  $\text{J}_2\text{O}_5$ , durch welche schon äußerst geringe Mengen angezeigt werden. Die durch Eis gekühlte Ozonröhre wurde durch einen Induktor, dessen Sekundärspannung möglichst auf 8000 Volt konstant gehalten wurde, betrieben. Es gelang jedoch nicht, den Ozongehalt des Sauerstoffs nur annähernd konstant zu halten, so daß es nicht sicher ist, ob nicht durch die Bestrahlung des ozonisierten Sauerstoffs allein eine geringe Zersetzung des Ozonmoleküls eintritt. Wenn jedoch die Bestrahlung bei Gegenwart von Chlor vorgenommen wurde, so war die Zersetzung quantitativ, was sowohl durch die Analyse als auch durch die völlige Abwesenheit der  $\text{J}_2\text{O}_5$ -Nebel nachgewiesen wurde. Die Wirkung der Quecksilberlampe bei Gegenwart von Chlor, welche auch durch eine dicke Glimmerplatte nicht beeinträchtigt wurde, ist jedenfalls von einer ganz anderen Größenordnung als die nicht sicher nachgewiesene Zersetzung ohne den Zusatz des Sensibilisators. Die Zahlen der folgenden Tabelle zeigen den Ozongehalt des aus dem Bestrahlungsgefäß austretenden Sauerstoffs in Prozenten unter den angegebenen Bedingungen an:

1) A. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34. p. 631, 1184. 1901; 36. p. 115. 1903.



Ozon (dunkel) . . . . .	6,1; 1,3; 4,2; 3,4 Proz.
„ (bestrahlt) . . . . .	4,0; 8,35; 3,45 Proz.
„ + Chlor (dunkel) . . . . .	8,2; 10; 1,6 Proz.
„ + „ (bestrahlt) . . . . .	0,0; 0,0; Proz.
„ + „ ( „ Glimmer) . . . . .	0,0 Proz.

Es scheint diese Reaktion, welche durch ihre äußerst große Empfindlichkeit ausgezeichnet ist, besonders geeignet zu sein, die Eigenschaften der Reaktionskerne quantitativ zu untersuchen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß es wohl stets möglich sein wird, bei den beschriebenen Gasreaktionen formell irgend einen leicht zerfallenden Zwischenkörper anzunehmen, der die Katalyse erklären könnte. Derselbe müßte nach den bis jetzt gebräuchlichen Anschauungen stets das Halogen enthalten, da ja die Reaktionen durch Strahlenarten beschleunigt werden, welche von diesem absorbiert werden. Besonders bei den Reaktionen, bei denen eine Oxydation stattfindet, Wasser,  $\text{SO}_3$ -Bildung, ist die Annahme eines Sauerstoffüberträgers nicht von der Hand zu weisen. Derselbe wäre dann vielleicht irgend eine Chlorsauerstoffverbindung.

Größere Schwierigkeiten bereitet das Einführen eines Zwischenkörpers bei den anderen durch bestrahltes Chlor katalysierten Gasreaktionen. Dem Wasser wird in solchen Fällen oft eine starke beschleunigende Wirkung zugeschrieben. Gegen die allgemeine Einführung des Wassers als intermediärer Reaktionsteilnehmer bei photochemischen Reaktionen spricht jedoch die Erfahrung, daß von Dyson und Harden<sup>1)</sup> die Phosgenbildung im Licht auch bei völlig trockenen Gasen beobachtet wurde. Man könnte in diesem Fall und bei den anderen lichtempfindlichen und sensibilisierten Gasreaktionen, welche keine Oxydationen sind, und bei denen die Halogene beteiligt sind, an eine intermediäre Additionsverbindung, welche sich in verschiedenem Sinne bildet und zersetzt, zur Erklärung der Lichtkatalyse denken.

Gegen die Annahme von hypothetischen Zwischenkörpern bei katalytischen Lichtreaktionen spricht jedoch die Tatsache,

1) G. Dyson u. A. Harden, Trans. Chem. Soc. London 83. p. 201. 1902.



daß es noch niemals, auch bei der bis jetzt am eingehendsten untersuchten photochemischen Salzsäurebildung gelungen ist, einen solchen Zwischenkörper wirklich chemisch nachzuweisen, so daß man hypothetische Substanzen zu Hilfe nehmen muß, und außerdem die Beobachtung, daß zu einer einigermaßen beträchtlichen Sensibilisierung lichtunempfindlicher Gasreaktionen stets ein ziemlich großer Halogenzusatz erforderlich ist. Hierdurch unterscheiden sich diese Wirkungen z. B. von der reaktionsbeschleunigenden Eigenschaft geringer Spuren Feuchtigkeit. Deshalb erscheint es mir wahrscheinlich, daß bei der Beschleunigung chemischer Gasreaktionen durch Licht keine Zwischenkörper beteiligt sind, sondern daß die katalytische Wirkung der durch das Licht erzeugten Substanzen physikalischer Natur ist. (Ihr Verschwinden durch eine chemische Reaktion mit einem gleichzeitig vorhandenen Gase, wie bei der Salzsäure- und Wasserbildung ist dabei natürlich nicht ausgeschlossen.)

Nun ist man geneigt, gerade bei den bis jetzt bekannten Erscheinungen der heterogenen Katalyse (Platin etc.) den Mechanismus der Beschleunigung rein physikalisch zu erklären. Die Annahme der Reaktionskerne, welche als heterogene Katalysatoren wirken, paßt sich demnach den beobachteten Erscheinungen gut an. Wenngleich ihre Existenz noch nicht einwandfrei bewiesen werden konnte, so hat trotzdem nach dem Vorhergehenden ihre Einführung in die Betrachtung als eine brauchbare Arbeitshypothese eine gewisse Berechtigung.

Um noch einmal die in den letzten Abschnitten mitgeteilten experimentellen Ergebnisse zusammenzufassen, so ist es gelungen, qualitativ nachzuweisen, daß folgende Gasreaktionen bei Gegenwart von Halogen durch *sichtbares* Licht in erheblichem Maße beschleunigt werden:

1. Die Dissoziation des Kohlenoxychlorids (Phosgen).
2. Die Oxydation des Wasserstoffs.
3. Die Oxydation des Schwefeldioxyds.
4. Die Ozonzersetzung.

Außerdem in geringerem Maße, aber deutlich nachweisbar:

5. Die Oxydation der Salzsäure (Deakonprozeß).
6. Die Ammoniakbildung.

Die Untersuchung der Kohlensäurebildung und anderer Reaktionen ist in Angriff genommen. Die quantitative Behandlung dieses Gebietes vom physikalisch-chemischen Standpunkt soll den Inhalt künftiger Untersuchungen bilden. Es ist wahrscheinlich, daß in diesen Sensibilisierungen nicht lichtempfindlicher Reaktionen die Erklärung für die bekannten Erscheinungen der photochemischen Induktion liegt, welche nach Burgess und Chapman nur bei nicht völlig reinem Chlorknallgas zu beobachten ist. Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs<sup>1)</sup> hat wahrscheinlich ihren Grund in der primären Bildung von Oxyden (Wasser bei der Salzsäurebildung, Kohlensäure bei der Phosgendarstellung) an den Reaktionskernen, deren Wirkung auf die eigentliche Reaktion dadurch vorübergehend abgeschwächt wird.

#### Übertragung der Hypothese auf nicht-gasförmige Systeme.

Wenn wir die vielseitige Analogie der photochemischen Erscheinungen in gasförmigen und flüssigen Systemen betrachten, und wenn wir sie in der oben beschriebenen Weise mit den Diffusionsvorgängen vergleichen, so werden wir dazu geführt, auch in flüssigen Systemen die Entstehung isolierter Molekülkomplexe durch die Bestrahlung anzunehmen, welche als Reaktionskerne wirken können. Über die Natur dieser Teilchen, welchen man vielleicht die Eigenschaften eines durch die Bestrahlung erzeugten Kolloids, eines *Lichtfermentes*<sup>2)</sup> beilegen könnte, ist vorläufig noch nichts auszusagen. Eine Reihe von Erfahrungstatsachen spricht jedoch für ihre Existenz.

Wie von Draper zuerst beobachtet wurde, behält das bestrahlte Chlor die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, auch nach dem Verlassen des belichteten Teiles des Apparates noch einige Zeit lang. Diese Eigenschaft wurde von verschiedenen späteren Beobachtern näher untersucht. Nach

1) R. Luther u. E. Goldberg, l. c.

2) Die kürzlich von G. Dreyer und O. Hanssen (Compt. rend. 145. p. 234. 1907) mitgeteilte Beobachtung, daß durch ultraviolette Bestrahlung und durch Radiumstrahlen Eiweißstoffe aus ihren kolloidalen Lösungen gefällt werden können, spricht in gewissem Sinne dafür, daß eine Lösung unter dem Einfluß des Lichtes Eigenschaften anzunehmen vermag, welche für Fermentlösungen charakteristisch sind.

meinen Versuchen hatte Chlor, welches aus einem stark bestrahlten Raum in ein völlig verdunkeltes Gefäß mit gewöhnlichem Knallgas trat, allerdings in sehr geringem Maße, die Fähigkeit, sich selbst mit Wasserstoff zu vereinigen und die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser zu katalysieren. Dieser Einfluß der Vorbelichtung des Chlors auf seine Eigenschaften wurde besonders von englischen Forschern genau untersucht. Als Maß für die Aktivität wurde die verschiedene Länge der Induktionsperiode bei konstanter Bestrahlung eines bekannten Chlorknallgasgemisches verwendet, wenn demselben das auf verschiedene Weise vorbehandelte Halogen beigemischt wurde. So fand z. B. Mellor, daß die durch Vorbelichtung des Chlors erlangte Aktivität nach einer Exponentialfunktion ziemlich schnell abklingt. Die Versuche wurden so angestellt, daß das belichtete Halogen zunächst im Dunkeln verschiedene Zeiten gelassen wurde, bevor man es in das Aktinometer leitete.<sup>1)</sup> Diese Beobachtungen lassen sich in ungezwungener Weise bei Annahme der Existenz von Reaktionskernen mit analogen Eigenschaften wie die Luftionen erklären.

Sowohl Mellor als auch Burgess und Chapman gelang es nun, die durch Vorbelichtung erlangte Aktivität des Chlors und des Broms dadurch auf Wasser oder Salzlösungen zu übertragen, daß sie die Gase durch die Flüssigkeit hindurchströmen ließen. Dieselbe erhielt dadurch die Fähigkeit, in einem Chlorknallgasaktinometer die Induktionsperiode abzukürzen. Wenn die hier beobachtete Wirkung der Aktivität identisch ist mit der von mir angenommenen katalytischen Wirksamkeit der Reaktionskerne, so müssen dieselben auch in der flüssigen Phase existenzfähig sein. Hierfür liegt in Versuchen von Kistiakowsky<sup>2)</sup> eine weitere Stütze vor.

Er beobachtete, daß Wasserstoffsuperoxyd, welches nach Bredig und Müller von Berneck in völlig reinem Zustand durch Licht nicht zersetzt wird, stürmisch zerfällt, wenn es bei Gegenwart der lichtempfindlichen gelben und roten Blutlaugensalze bestrahlt wird. Die Zersetzung des  $H_2O_2$  erfolgt in diesem Fall nach der ersten Ordnung, während nach den

1) J. W. Mellor, Proc. Chem. Soc. 20. p. 196. 1904; außerdem Privatmitteilung von Hrn. J. W. Mellor.

2) W. Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 35. p. 481. 1900.

stöchiometrischen Gesetzen die zweite Ordnung zu erwarten wäre. Der beschleunigte Zerfall dauerte jedoch im Dunkeln noch stundenlang fort, wenn auch die Lösung nur sehr kurze Zeit der Bestrahlung ausgesetzt war.

Kistiakowsky sprach daraufhin die Vermutung aus, daß sich durch die Bestrahlung aus den Blutlaugensalzen irgend ein kolloidaler Katalysator bildet, eine Annahme, die sich in gewissem Sinne mit der von mir ausgesprochenen deckt. Im Anschluß an diese Beobachtung belichtete ich die Blutlaugensalze für sich allein und setzte sie dann im Dunkeln zu einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung. Es tritt dann starke Sauerstoffentwicklung ein, während im Dunkeln gehaltene Kontrollmischungen sich nur sehr langsam zersetzten. Ebenso fand ich eine deutliche Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Bromwasser auf Wasserstoffsuperoxyd und Alkohol, wenn das Oxydationsmittel *vorher* bestrahlt war.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß sich in Lösungen, ebenso wie in Gasen durch die Bestrahlung selektiv absorbierender Substanzen, ein Katalysator bilden kann, der auch noch nach dem Aufhören der Belichtung seine Wirksamkeit beibehält; auf seine heterogene Natur ist aus der schon hervorgehobenen Analogie zwischen photochemischen und Diffusionsvorgängen zu schließen.

Auch die photochemischen Erscheinungen in festen Schichten scheinen bei Annahme von Reaktionskernen plausibel zu werden.

Die Sensibilisierung photographischer Platten für Strahlensorten bestimmter Wellenlänge durch Zusatz lichtempfindlicher Farbstoffe ist eine lange bekannte Tatsache. Im Sinne der hier ausgesprochenen Annahmen würde dies bedeuten, daß die durch Belichtung in der Gelatineschicht erzeugten Reaktionskerne später die beim Entwickeln erfolgende Reduktion des Halogensilbers katalysieren. Solche Anschauungen in bezug auf die Photographie sind nicht neu<sup>1)</sup>, sie sind jedoch im Zusammenhang mit den hier beschriebenen sensibilisierten Gasreaktionen von besonderem Interesse. Die Verhältnisse bei den Halogeniden des Silbers sind indessen komplizierter, da diese Verbindungen außer zur Bildung von Reaktionskernen

1) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906.

auch noch zu wahren umkehrbaren photochemischen Reaktionen befähigt sind. Vielleicht ist in dieser Superposition von zwei Reaktionsmöglichkeiten der Schlüssel für die bis jetzt noch rätselhaften Erscheinungen der Solarisation zu suchen.<sup>1)</sup>

Wenn man nun das latente Bild einfach als eine Ablagerung von Reaktionskernen betrachtet, so muß man denselben eine gewisse Beständigkeit auch nach dem Aufhören der Belichtung zuschreiben. (Daß die Kerne auch als gewöhnliche Kondensationskerne wirken können, dafür ist die Entwicklungsmöglichkeit der alten Daguerreplatten durch Kondensation von Quecksilberdampf auf den belichteten Stellen ein klassisches Beispiel.<sup>2)</sup>)

Die Beständigkeit der Reaktionskerne scheint in Beziehung zur inneren Reibung des Mediums, in dem sie entstanden sind, zu stehen. Während sie in den festen Schichten der photographischen Platten jahrelang existenzfähig sind, bleiben sie in Flüssigkeiten stundenlang wirksam (Kistia-kowsky) und in Gasen nur für sehr kurze Zeit (Mellor).

#### Schluß.

Die im vorstehenden beschriebenen Erscheinungen führen nun zu folgenden allgemeineren Konsequenzen:

1. Daß alle von selbst verlaufenden Reaktionen durch Licht katalysiert werden können, wenn sie von solchen Strahlen getroffen werden, die von einem der Reaktionsteilnehmer unter Bildung von katalysierenden Reaktionskernen absorbiert werden.

2. Daß solche Reaktionen für Strahlen, welche keiner der beteiligten Stoffe absorbiert, durch Beimengung fremder absorbierender Substanzen sensibilisiert werden können.

Zu 1. gehören beispielsweise die Bildung von  $\text{SO}_3$ , der Zerfall von Ozon im ultravioletten Licht, die Salzsäure- und Phosgenbildung aus den Komponenten und andere Photochlorierungen im sichtbaren Licht.

Zu 2. die Wasser-, Schwefeltrioxyd-, Ammoniakbildung, Ozonzersetzung bei Gegenwart von Chlor oder Brom im sichtbaren Licht, die Beschleunigung lichtempfindlicher Reaktionen

1) Vgl. hierzu: S. E. Sheppard and C. E. Kenneth Mees, *Theory of the Photographic Process*. London 1907. p. 213.

2) J. M. Eder, l. c. p. 251.

durch Zusatz von Jod, und u. a. die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von bestrahltem Blutlaugensalz.

Die Reaktionen, welche in der ersten Mitteilung als umkehrbare photochemische Reaktionen gekennzeichnet wurden, werden von der hier versuchten Erklärung der Wirkungen des Lichtes nicht oder nur indirekt betroffen, da in diesen Fällen das Licht nicht katalytisch wirkt, sondern tatsächlich eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte leistet.

Die Anwesenheit von Reaktionskernen wird jedoch auch hier die Erreichung des photochemischen Gleichgewichtes katalysieren, und da der definitive *stationäre*<sup>1)</sup> Zustand eine Summe von Reaktionsgeschwindigkeiten darstellt, so werden auch hier die Diffusionserscheinungen eine wichtige Rolle spielen.

Diese umkehrbaren Reaktionen bilden das eigentliche Arbeitsgebiet der Photochemie, während die völlig davon verschiedenen in der vorliegenden Untersuchung betrachteten rein katalytischen Lichtreaktionen nur sekundär durch die Bestrahlung beeinflusst werden.

Auf eine Analogie soll an dieser Stelle noch kurz hingewiesen werden: auf den Zusammenhang zwischen den photochemischen Reaktionen und den chemischen Reaktionen, die durch die stille elektrische Entladung bewirkt werden.<sup>2)</sup> Es ist festgestellt worden, daß die wenigen Reaktionen, die bis jetzt quantitativ untersucht wurden, nach der ersten Ordnung verlaufen.<sup>3)</sup> In diesem Falle haben wir sicher heterogene Massenteilchen in der Gasmasse, welche als Reaktionskerne wirken. Der Verlauf des chemischen Vorgangs ist auch in diesem Falle auf ein einfaches Diffusionsproblem zurückzuführen. Interessant ist die von verschiedenen Forschern beobachtete Erscheinung, daß die stille elektrische Entladung das Chlor in derselben Weise „aktiviert“ wie die Bestrahlung.<sup>4)</sup>

1) R. Luther u. F. Weigert, l. c.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 781. 1902; E. Regener, Ann. d. Phys. 20. p. 1045. 1906; de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chem. 46. p. 13. 1903; W. G. Mixer, Amer. Journ. of Science (4) 4. p. 51. 1897.

3) E. Warburg, l. c.; R. Pohl, Ann. d. Phys. 21. p. 894. 1906.

4) J. W. Mellor, Proc. Chem. Soc. 20. p. 140, 196. 1904; F. Russ, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 38. p. 1310. 1905; G. C. Foster, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 38. p. 1781. 1905.



Die Aktivität wurde durch die Abkürzung der Induktionsperiode in einem Chlorknallgasaktinometer (Mellor) oder durch die Einwirkung des entladenen Chlors auf Benzol gemessen (Russ). Im Zusammenhang hiermit und mit meinen Versuchen über die Zerstörung des Ozons bei Gegenwart von bestrahltem Chlor ist die bekannte Erscheinung erklärlich, daß die Ozonisierung des Sauerstoffs in einer Entladungsröhre bei Gegenwart von Chlor nicht möglich ist.<sup>1)</sup> Das gebildete Ozon zerfällt in diesem Falle außerordentlich schnell an den durch die Entladung im Chlor entstandenen Reaktionskernen.

Falls bei der stillen elektrischen Entladung eine Arbeit geleistet wird, wie dies z. B. bei der Ozonisierung des Sauerstoffs der Fall ist, sind die Vorstellungen unter denselben Bedingungen anzuwenden, wie für die entsprechenden photochemischen Prozesse.

Leider liegen über die chemischen Wirkungen der verschiedenen Strahlenarten, Kathoden-, Röntgen- und Radiumstrahlen noch keine genügenden reaktionskinetischen Messungen vor, es erscheint jedoch nicht zweifelhaft, daß sich die hier ausgesprochenen Ansichten auch auf diese Gebiete übertragen lassen und erlauben, den Verlauf der chemischen Reaktionen in einigen Fällen zu erklären.

Wie schon mehrfach betont, umfaßt die in dem vorstehenden versuchsweise eingeführte Annahme vorläufig nur eine beschränkte Anzahl von photochemischen Erscheinungen. Die Lumineszenz-, Phosphoreszenz- und Fluoreszenzerscheinungen, bei denen stets eine Umwandlung von Lichtenergie stattfindet, gehören nicht direkt hierher. Es erscheint jedoch nach dem Mitgeteilten berechtigt, isolierte Reaktionskerne und die Erscheinungen der Diffusion in die Betrachtung der photochemischen Prozesse einzuführen, da einerseits eine Reihe von Tatsachen dadurch ungezwungen gedeutet wurden und andererseits neue Erscheinungen vorausgesagt werden konnten.

#### Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen.

1) Hautefeuille u. P. Chappuis, *Compt. rend.* 91. p. 762. 1880.



1. Wenn man die Formeln des Massenwirkungsgesetzes in der bis jetzt üblichen Modifikation für photochemische Prozesse auf das Gleichgewicht anwendet, so ergeben sich Resultate, welche nur unter ganz bestimmten, zufällig vielleicht vorhandenen Bedingungen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund stehen, daß das Phosgengleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen durch Licht nicht verschoben wird.

2. Es wird deshalb versuchsweise eine neue Hypothese zur Erklärung der Tatsachen eingeführt, und zwar wird angenommen, daß durch die Bestrahlung im Chlor einzelne Molekülkomplexe entstehen, welche als Reaktionskerne wirken. Auf diese können, da sie gegenüber der ganzen Gasmasse nur in geringer Zahl vorhanden sind, die Betrachtungen für isolierte Massenteilchen Anwendung finden.

3. An diesen Teilchen kann die Reaktion bis zu einem durch die Temperatur allein bedingten Gleichgewichtszustand mit so großer Geschwindigkeit stattfinden, daß der Fortgang der Reaktion nur durch die *Diffusion* der noch unverbrauchten Stoffe, welche im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit ein langsam verlaufender Vorgang ist, zu den Reaktionskernen hin geregelt wird.

4. Zum Beweis für die Anwesenheit von isolierten Kernen, welche auch als Kondensationskerne wirken können, wurde das Dampfstrahlphänomen in bestrahltem Chlor untersucht und festgestellt, daß bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht, mit sichtbarem violetten und blauem Licht, in den meisten Fällen Nebelbildung auftritt. Ähnliche Versuche anderer Forscher wurden gleichfalls zum Vergleich herbeigezogen.

5. Eine Folgerung der Hypothese ist, daß auch andere Reaktionen als die eigentliche lichtempfindliche Reaktion an den Reaktionskernen katalysiert werden müssen. Es wurde nachgewiesen, daß einige nicht lichtempfindliche Gasreaktionen bei Gegenwart von bestrahltem Chlor oder Brom sensibilisiert werden.

6. Solche sensibilisierten Gasreaktionen sind die Wasserbildung, die Schwefeltrioxydbildung, die Phosgendissoziation, die Ozonzersetzung, der Deaconsche Chlorprozeß und die Ammoniakbildung aus den Elementen.

7. Es wurden Gründe beigebracht, welche die für gasförmige Systeme geprüfte Reaktionskernhypothese auf flüssige und feste Systeme zu übertragen gestatten.

8. Mit der verallgemeinerten Annahme, daß photochemische Reaktionen, bei denen das Licht keine Arbeit leistet, als Reaktionen aufgefaßt werden können, welche durch einen heterogenen Katalysator katalysiert werden, stehen der monomolekulare Reaktionsverlauf aller bis jetzt untersuchter photochemischer Reaktionen, und der kleine Temperaturkoeffizient derselben, welcher in der Größenordnung mit dem Temperaturkoeffizient der Diffusion übereinstimmt, in gutem Einklang.

9. Als eine weitere Folgerung der Hypothese ist die Definition zu betrachten, daß in den Fällen, in denen eine von selbst verlaufende Reaktion durch das Licht beeinflusst wird, nicht die Reaktion selbst lichtempfindlich ist, sondern daß ein Reaktionsteilnehmer oder irgend ein unbeteiligter gleichzeitig anwesender Stoff die Fähigkeit hat, Licht unter Bildung von Reaktionskernen zu absorbieren.

10. Die Tatsache, daß die Aktivität des Chlors und anderer lichtempfindlicher Stoffe nicht sofort nach der Bestrahlung aufhört, sondern noch einige Zeit andauert, spricht für die Entstehung diskreter Massenteilchen durch die Bestrahlung.

11. Die hier versuchsweise angenommene Theorie, welche eine große Anzahl photochemischer Erscheinungen im Grunde auf Diffusionserscheinungen zurückführt, erlaubt viele Beobachtungen zu deuten, und stellt die chemischen Wirkungen der stillen elektrischen Entladung und der verschiedenen Strahlenarten, bei denen die Existenz isolierter Teilchen eine bewiesene Tatsache ist — welchen man nur die Eigenschaften von Reaktionskernen beizulegen braucht —, direkt an die Seite der chemischen Wirkungen des Lichtes.

(Eingegangen 19. August 1907.)

#### 4. *Über Resonanz durch Strahlung;* *von V. Walfrid Ekman.*

Im allgemeinsten Begriffe des Wortes werden alle elektrischen Resonanzerscheinungen durch *Strahlung* elektrischer und magnetischer Kräfte hervorgerufen. Wenn der Abstand der resonierenden Oszillatoren klein genug, ist es jedoch nicht notwendig, am Begriffe der Strahlung festzuhalten; denn die elektromagnetische Kraftverteilung kann dann als abhängig von den *gleichzeitigen* elektrodynamischen Vorgängen in den Oszillatoren betrachtet werden. Unter dieser Voraussetzung sind in der Tat auch die Untersuchungen von Galitzin, M. Wien, Drude u. a. über die Wechselwirkung zweier resonierender Oszillatoren angestellt worden.<sup>1)</sup> Man könnte vielleicht hier als Gegensatz zu dem im Titel gewählten Ausdruck von „unvermittelter Resonanz“ sprechen. In dem vor allem von V. Bjerknes behandelten Falle hingegen, wo die Rückwirkung des einen sekundär erregten Oszillators, weil unwesentlich, nicht in Betracht kommt, kann von dem angedeuteten Unterschiede gänzlich abgesehen werden.

Es sollen im folgenden einige möglichst einfache Fälle theoretisch untersucht werden, in welchen die oben erwähnte Annahme „unvermittelter“ Resonanz nicht gestattet ist, sondern wo im Gegenteil die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Kräfte von wesentlicher Bedeutung ist.<sup>2)</sup> Es ist selbstverständlich, daß solche Fälle eintreten müssen, wenn der Abstand der beiden resonierenden Oszillatoren mit der

1) Vgl. im besonderen M. Wien, Wied. Ann. 61. p. 151. 1897.

2) Dieselbe Aufgabe hat, so viel ich weiß, zuerst M. Brillouin behandelt (Ann. de chim. et phys. 7. p. 17. 1902), ohne jedoch zu positiven Resultaten zu kommen. Vielmehr scheint er die Schlußfolgerung zu machen, daß zwei Oszillatoren, deren Abstand von der Größenordnung der Wellenlänge ist, keine regelmäßigen synchronen Schwingungen ausführen können. Es wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß diese seine Schlußfolgerung nicht richtig sein kann, jedenfalls nicht, wenn das logarithmische Dämpfungsdekrement der Oszillatoren klein ist.

Länge der erregten Wellen vergleichbar ist. Überraschender ist vielleicht die Tatsache, daß die Verspätung der Kräfte auch dann von wesentlicher Bedeutung sein kann, wenn der Abstand der Oszillatoren sehr klein ist im Vergleich zu der Wellenlänge (aber groß im Verhältnis zu den Lineardimensionen der Oszillatoren). Die letztere Bedingung ist wohl im allgemeinen erfüllt im Falle der zu den Gasmolekülen oder Atomen gebundenen Oszillatoren, die wir als die Quellen der Spektrallinien annehmen. Die Anwendung auf die Theorie der Spektrallinien war in der Tat das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Untersuchungen, das ich hoffe, bald in einer folgenden Abhandlung veröffentlichen zu können.

Dieselbe Aufgabe wie hier habe ich vorher in einer soeben gedruckten Abhandlung<sup>1)</sup>: „Über die Schwingungen zweier benachbarten elektrischen Dipole“ behandelt, allerdings mit der im Titel angegebenen Beschränkung bezüglich der Art der Oszillatoren. Das dabei verfolgte Verfahren war in wenigen Worten folgendes:

Es wurde die von Planck berechnete Wirkung einer elektromagnetischen Welle auf einem linearen, wenig gedämpften Oszillator<sup>2)</sup> als Ausgangspunkt benutzt. Diese Wirkung wurde in der Weise gedeutet, als ob der Oszillator mit seiner eigenen natürlichen Schwingungszahl übereinstimmende Schwingungen, aber mit stetig veränderlicher Amplitude und Phasenkonstante ausführt. Diese Veränderungen der Amplitude und Phase lassen sich in sehr einfacher Weise als Funktionen der Intensität der Welle und des Phasenunterschiedes zwischen der letzteren und den Oszillatorschwingungen ausdrücken. Unter Zuhilfenahme der so gewonnenen Gleichungen wurden dann zwei Oszillatoren in Betracht gezogen, und es wurde ein System von Differentialgleichungen erster Ordnung abgeleitet, denen ihre Schwingungsphasen und Amplituden genügen müssen. Auf diese Weise wurde bewiesen, daß ihre Schwingungen (außer in einem einzigen Grenzfalle) aus zwei einfachen gedämpften Sinusschwingungen oder „Partialschwingungen“ zusammen-

1) V. Walfrid Ekman, Arkiv för Mat., Astr. och Fys. 3. Nr. 23; Kongl. Svenska Vet. Akad. Stockholm 1907.

2) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906.

gesetzt sind, genau wie in dem Falle, wenn die Oszillatoren momentan aufeinander zurückwirken. Die Schwingungszahlen und Dämpfungsdekremente dieser Partialschwingungen sowie die Energiemengen, mit denen die einzelnen Oszillatoren an jeder Partialschwingung teilnehmen, fallen aber verschieden aus, je nachdem die Rückwirkungen zwischen den Oszillatoren mehr oder weniger oder gar nicht verspätet werden.

Ich werde im folgenden die Gesetze der nämlichen Schwingungen in einer kürzeren, wenn auch nicht so allgemein gültigen Weise ableiten und sie zum Teil etwas eingehender besprechen. Es sollen dann auch die gewonnenen Resultate benutzt werden, um die Schwingungen zweier in *allen* Richtungen schwingungsfähigen Oszillatoren zu untersuchen.

#### Die Schwingungsgleichungen zweier linearen Oszillatoren.

Betrachten wir zuerst den Fall eines einzelnen geradlinigen Oszillators. Die Lage des Oszillators und die Richtung  $z$  seiner Schwingungsachse nehmen wir erst einmal als unveränderlich an. Seine Dämpfung soll lediglich auf der Energieausstrahlung beruhen, und das logarithmische Dekrement sehr klein sein. Weiter nehmen wir an, daß die Schwingungsweite der Elektrizität gegenüber der Länge der erregten Wellen und anderen auftretenden Längen sehr klein ist, so daß der Oszillator einfach als ein elektrischer Dipol mit veränderlichem Moment  $f(t)$  betrachtet werden kann. (Wir werden später finden, daß aus dieser letzteren Annahme die Kleinheit des logarithmischen Dekrements als eine physikalisch notwendige Folgerung hervorgeht.)

Im übrigen ist es gleichgültig, ob der Oszillator aus einem stabförmigen Leiter besteht oder etwa aus zwei ungleichnamigen elektrischen Elementarmengen, die um eine gemeinsame Gleichgewichtslage längs einer geraden Linie schwingen können. Da eine unbewegliche Elektrizitätsmenge die Strahlung nicht beeinflußt, so kann der Oszillator offenbar ebenfalls aus nur *einem* geradlinig schwingenden Elektron bestehen.

Falls der Oszillator sich selbst überlassen wird, so führt er gedämpfte Eigenschwingungen aus, die wir in folgender Form darstellen können:

$$f(t) = A e^{-\delta_0 t} \cos(\nu_0 t + \theta_0).$$

Die Größe  $\nu_0$  bezeichnen wir nach dem Vorbilde von V. Bjerknes als die zyklische Schwingungszahl oder auch schlechthin als die Schwingungszahl, die Größe  $\delta_0$  als die Dämpfung. Die letztere ist gleich dem logarithmischen Dekrement mit  $\nu_0/2\pi$  multipliziert. Und zwar sind  $\nu_0$  und  $\delta_0$  die dem Oszillator eigene, natürliche Schwingungszahl bzw. Dämpfung.

Wir nehmen nun an, daß der Oszillator von elektromagnetischen Wellen getroffen wird; und zwar sei  $E_z$  die  $z$ -Komponente der von der Welle herbeigeführten elektrischen Kraft. In diesem Falle müssen, wie Planck gezeigt hat, das Moment  $f$  und seine drei ersten Ableitungen nach der Zeit:  $f, \dot{f}, \ddot{f}$  der Differentialgleichung:

$$(1) \quad \nu_0^4 f + \nu_0^2 \ddot{f} - 2 \delta_0 \ddot{f} = 3 \delta_0 c^2 E_z$$

genügen<sup>1)</sup>, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Von dieser Gleichung ausgehend wollen wir die folgende Frage untersuchen:

Unter welchen Bedingungen kann der Oszillator Schwingungen von der Form

$$(2) \quad f = A e^{-\delta t} \cos \nu t$$

ausführen, wenn auf ihn die elektrische Kraftkomponente

$$(3) \quad E_z = C e^{-\delta t} \cos(\nu t + \gamma)$$

einwirkt? Es sollen, näher bestimmt, die zwei Größen  $\nu$  und  $\delta$  in solcher Weise als Funktionen von  $A$ ,  $C$  und  $\gamma$  berechnet werden, daß der Gleichung (1) durch (2) und (3) genügt wird. Wenn wir der Kürze halber die Bezeichnungen:

$$\varphi = A e^{-\delta t} \sin \nu t,$$

$$m = C/A$$

einführen, so kann (3) in der Form:

$$E_z = m f \cos \gamma - m \varphi \sin \gamma$$

geschrieben werden. Indem wir  $A$ ,  $\delta$  und  $\nu$  als konstant annehmen, folgt ferner:

$$\dot{f} = -\delta \dot{f} - \nu \varphi,$$

$$\dot{f}^2 = (\delta^2 - \nu^2) f + 2 \delta \nu \varphi,$$

$$\ddot{f} = (3 \delta \nu^2 - \delta^3) f + (3 \delta^2 \nu - \nu^3) \varphi.$$

1) M. Planck, l. c. p. 113, Gleichung (172). Die angeführte Gleichung nimmt die hier angegebene Form an, falls unseren Bezeichnungen entsprechend,  $\nu_0/2\pi$  an Stelle von  $\nu_0$  und  $2\pi\delta_0/\nu_0$  an Stelle von  $\sigma$  geschrieben werden.



Die Substitution von (2) und (3) in (1) ergibt mithin:

$$(4) \quad \begin{cases} [\nu_0^4 + \delta^2 \nu_0^2 - \nu^2 \nu_0^2 - 6 \delta_0 \delta \nu^2 + 2 \delta_0 \delta^3 - 3 \delta_0 c^3 m \cos \gamma] \cdot f \\ + [2 \nu_0^2 \delta \nu - 2 \delta_0 \nu^3 + 6 \delta_0 \delta^2 \nu + 3 \delta_0 c^3 m \sin \gamma] \cdot \varphi = 0. \end{cases}$$

Da diese Gleichung für alle Werte von  $t$  identisch erfüllt werden soll, so müssen auch die beiden in Klammern stehenden Ausdrücke, jeder für sich, gleich Null sein, und wir erhalten somit zwei Gleichungen, die in bezug auf  $\nu$  und  $\delta$  gelöst werden können. Es soll nun angenommen werden, daß die logarithmischen Dekremente  $2\pi\delta_0/\nu_0$  und  $2\pi\delta/\nu$  so klein sind, daß ihre Quadrate und Produkte unberücksichtigt gelassen werden können. Die beiden aus (4) hervorgehenden Gleichungen nehmen dann die Form an:

$$\nu_0^4 - \nu^2 \nu_0^2 - 3 \delta_0 c^3 m \cos \gamma = 0,$$

$$2 \delta \nu \nu_0^2 - 2 \delta_0 \nu^3 + 3 \delta_0 c^3 m \sin \gamma = 0,$$

woraus die folgenden Näherungswerte sich ergeben:

$$(5) \quad \begin{cases} \nu = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{3 \delta_0}{\nu_0^4} c^3 m \cos \gamma} = \nu_0 - \frac{3}{2} \frac{\delta_0 c^3 C}{\nu_0^3 A} \cos \gamma, \\ \delta = \frac{\delta_0 \nu^2}{\nu_0^2} - \frac{3 \delta_0 c^3 m \sin \gamma}{2 \nu \nu_0^2} = \delta_0 - \frac{3}{2} \frac{\delta_0 c^3 C}{\nu_0^3 A} \sin \gamma. \end{cases}$$

Dies sind also die Bedingungsgleichungen, die erfüllt werden müssen, damit der Oszillator unter der Einwirkung der Kraft (3) die Schwingungen (2) ausführe.

Wir wollen nun ein aus zwei Oszillatoren (1) und (2) bestehendes System in Betracht ziehen. Ihre natürlichen Schwingungszahlen und Dämpfungen, die bisher mit  $\nu_0$  und  $\delta_0$  bezeichnet wurden, seien nun  $\nu_1$  und  $\delta_1$  bzw.  $\nu_2$  und  $\delta_2$ . Im übrigen machen wir von den Oszillatoren dieselben Annahmen wie vorher. Das Verhältnis  $\nu_2/\nu_1$  können wir dann auch als sehr nahe gleich 1 annehmen; denn nur unter dieser Voraussetzung werden die Oszillatoren einander merklich beeinflussen. Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen die beiden Oszillatoren mit einer gemeinsamen Schwingungszahl  $\nu$  und Dämpfung  $\delta$  schwingen können. Wir machen also für die Schwingungen des ersten bzw. zweiten Oszillators den Ansatz:

$$(6) \quad \begin{cases} f_1(t) = A_1 e^{-\delta t} \cos(\nu t + \theta_1), \\ f_2(t) = A_2 e^{-\delta t} \cos(\nu t + \theta_2). \end{cases}$$



Es seien ferner  $E_1$  und  $E_2$  die Kraftkomponenten, die in den positiven Achsenrichtungen des ersten bzw. des zweiten Oszillators wirken.  $E_1$  rührt von den Schwingungen des zweiten,  $E_2$  von denen des ersten Oszillators her. Da infolge unserer Voraussetzung die logarithmischen Dekremente der Oszillatoren sehr klein sind, so hängen  $E_1$  und  $E_2$  nur von der *gleichzeitigen* Schwingungsintensität des zweiten bzw. ersten Oszillators ab; und zwar können wir sie in der Form:

$$(7) \quad \begin{cases} E_1 = -F A_2 e^{-\delta t} \cos(\nu t + \theta_2 - v), \\ E_2 = -F A_1 e^{-\delta t} \cos(\nu t + \theta_1 - v) \end{cases}$$

ausdrücken, wo sowohl  $F$  wie  $v$  in beiden Gleichungen *dieselben* Größen darstellen.<sup>1)</sup> Die Größe  $v$  mag die Phasenretardation genannt werden und kann alle (positive und negative) Winkelwerte annehmen. Was  $F$  betrifft, so wird es im folgenden nur im Ausdrucke:

$$b = \frac{3 c^3 F}{2 \nu^3}$$

vorkommen, und diese Größe  $b$  mag die Koppelungsintensität genannt werden. Im Ausdrucke für  $b$  kann  $\nu$  als mit  $\nu_1$  und  $\nu_2$  gleich betrachtet werden, weil wir nur einen Näherungswert brauchen sollen. Indem wir ferner die Bezeichnungen

$$A_2/A_1 = n; \quad \theta_2 - \theta_1 = \theta$$

eingeführen, und die Gleichungen (2) und (3) mit (6) und (7) vergleichen, so ergibt sich aus (5) für den ersten Oszillator:

$$(8a) \quad \begin{cases} v = \nu_1 + \delta_1 b n \cos(v - \theta), \\ \delta = \delta_1 - \delta_1 b n \sin(v - \theta) \end{cases}$$

und für den zweiten Oszillator:

$$(8b) \quad \begin{cases} v = \nu_2 + \frac{\delta_2 b}{n} \cos(v + \theta), \\ \delta = \delta_2 - \frac{\delta_2 b}{n} \sin(v + \theta). \end{cases}$$

Die Bedingung dafür, daß der Ansatz (6) möglich sei, ist, daß die Gleichungen (8a) und (8b) *dieselben* Werte von  $v$  und  $\delta$  ergeben. Unsere nächste Aufgabe ist also, diese Gleichungen

1) Dies ist in der auf p. 268 angeführten Abhandlung ausführlich nachgewiesen.

in bezug auf  $n$ ,  $\theta$ ,  $\nu$  und  $\delta$  zu lösen. Wird für die Phasenretardation  $\nu$  der Wert Null eingesetzt, so kommen dabei Resultate heraus, die mit der von Galitzin, M. Wien u. a. entwickelten Resonanztheorie im Einklang stehen. Wir wollen aber sofort den allgemeineren Fall betrachten, wo  $\nu$  von Null verschieden ist.

### Zwei gleiche, lineare Oszillatoren.

Wir wollen zuerst den Fall untersuchen, wo beide Oszillatoren gleiche natürliche Schwingungszahlen und Dämpfungen haben, da dieser Fall infolge seiner Einfachheit für eine eingehende Erörterung sich besonders gut eignet. Wir machen also den Ansatz:

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_0; \quad \delta_1 = \delta_2 = \delta_0.$$

Durch Subtraktion der dritten von der ersten und der vierten von der zweiten Gleichung (8) ergibt sich dann:

$$\frac{1}{n} \cos(\nu + \theta) = n \cos(\nu - \theta),$$

$$\frac{1}{n} \sin(\nu + \theta) = n \sin(\nu - \theta),$$

und diese Gleichungen geben die folgenden zwei Wertepaare von  $\theta$  und  $n$ :

$$\begin{cases} \theta = 0, \\ n = 1, \end{cases} \quad \begin{cases} \theta = \pi, \\ n = 1. \end{cases}$$

Die Oszillatoren schwingen also mit gleicher Phase, wenn nur die eine Partialschwingung, dagegen mit entgegengesetzten Phasen, wenn nur die andere Partialschwingung vorhanden ist. Da  $n = 1$ , so nehmen an einer Partialschwingung die beiden Oszillatoren mit gleicher Intensität teil. Insofern folgen die Schwingungen denselben Gesetzen, sei es mit oder ohne Phasenretardation.

Für die Schwingungszahlen und Dämpfungen ergibt sich aus (8a oder 8b) im Falle der ersten Partialschwingung ( $\theta = 0$ ):

$$(9a) \quad \begin{cases} \nu = \nu_0 + b \delta_0 \cos \nu, \\ \delta = \delta_0 - b \delta_0 \sin \nu, \end{cases}$$

und im Falle der zweiten ( $\theta = \pi$ ):

$$(9b) \quad \begin{cases} v = v_0 - b \delta_0 \cos v, \\ \delta = \delta_0 + b \delta_0 \sin v. \end{cases}$$

Im Falle  $v = 0$  wird also die Dämpfung beider Partial-schwingungen gleich der natürlichen Dämpfung der Oszillatoren, in völliger Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Resonanztheorie. Diese Übereinstimmung wird aber aufgehoben, wenn die Phasenretardation nicht 0 (und auch nicht eine Vielfache von  $\pi$ ) ist, und es hängt von seinem Werte ab, ob die Schwingungszahlen oder die Dämpfungen durch die Resonanz überwiegend beeinflußt werden.

Wir wollen die erzielten Resultate an zwei speziellen Fällen veranschaulichen, nämlich wenn die Oszillatoren miteinander parallel schwingen, und entweder ihre Äquatorialebenen oder ihre Schwingungsachsen miteinander zusammenfallen. Die erstere Lage wollen wir kurzweg die *äquatoriale Lage*, die letztere die *Achsenlage* nennen.

Die Werte von  $b$  und  $v$  können in diesen Fällen mit Hilfe der von Hertz gegebenen Lösung<sup>1)</sup> leicht gefunden werden.

Sie sind Funktionen von  $r/\lambda$  allein, wo  $r$  der Abstand der beiden Oszillatoren und  $\lambda$  die (für beide annähernd gleiche) Wellenlänge bedeuten. Es ist im Falle der äquatorialen Lage:

$$(10a) \quad b = b_e = \frac{3}{2\varrho^3} \sqrt{1 - \varrho^2 + \varrho^4}; \quad v = v_e = \varrho - \arctg \frac{\varrho}{1 - \varrho^2},$$

wo

$$\varrho = 2\pi r/\lambda,$$

und im Falle der Achsenlage:

$$(10b) \quad b = b_a = \frac{3}{\varrho^3} \sqrt{1 + \varrho^2}; \quad v = v_a = \varrho - \arctg \varrho.$$

Die Größen  $v_e$  und  $v_a$  sind in Fig. 1 als Ordinaten aufgetragen mit  $r/\lambda$  als Abszisse. In derselben Weise sind  $b_e$  und  $b_a$  durch gestrichelte Linien in Figg. 2 und 3 dargestellt. Die Größen  $b \cos v$  und  $b \sin v$ , die die Veränderungen von Schwingungszahl und Dämpfung darstellen, sind in ähnlicher Weise durch dicke, bzw. dünne Linien veranschaulicht. Es ist wohl überflüssig, diese Figuren eingehend zu besprechen. Es sei nur bemerkt, daß für solche Werte von  $r/\lambda$ , für welche

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 1. 1888; Ges. Werke 2. p. 147.

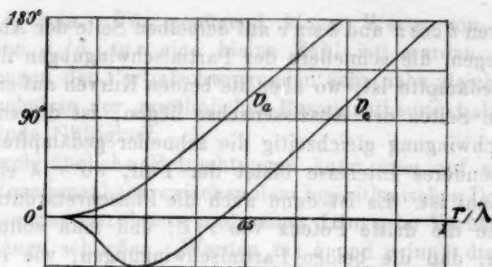


Fig. 1.

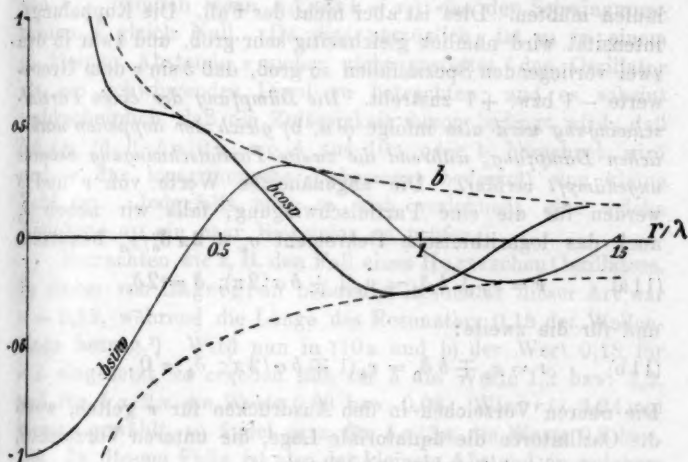


Fig. 2. (Äquatoriale Lage.)

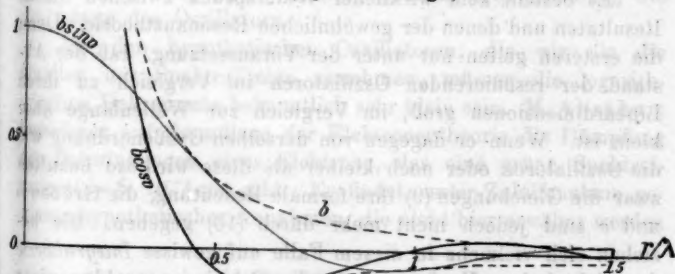


Fig. 3. (Achsenlage.)

die Kurven  $b \cos v$  und  $b \sin v$  auf derselben Seite der Abszissenachse liegen, die schnellere der Partialschwingungen die langsamer gedämpfte ist; wo aber die beiden Kurven auf entgegengesetzten Seiten der Abszissenachse liegen, ist die schnellere Partialschwingung gleichzeitig die schneller gedämpfte.

Besonderes Interesse bietet der Fall, wo  $r/\lambda$  eine sehr kleine Zahl ist. Es ist dann auch die Phasenretardation sehr klein (wie die dritte Potenz von  $r/\lambda$ ), und man sollte daher erwarten, daß die beiden Partialschwingungen, wie im Falle der unvermittelten Resonanz, unter gleicher Dämpfung verlaufen müßten. Dies ist aber nicht der Fall. Die Koppelungsintensität wird nämlich gleichzeitig sehr groß, und zwar in den zwei vorliegenden Spezialfällen so groß, daß  $b \sin v$  dem Grenzwerte  $-1$  bzw.  $+1$  zustrebt. *Die Dämpfung der einen Partialschwingung wird also infolge (9 a, b) gleich der doppelten natürlichen Dämpfung, während die zweite Partialschwingung beinahe ungedämpft verläuft.* Die angenäherten Werte von  $v$  und  $\delta$  werden für die eine Partialschwingung, falls wir neben  $\delta_0$  auch das logarithmische Dekrement  $\sigma_0 = 2\pi \delta_0/\nu_0$  benutzen:

$$(11a) \quad v = \nu_0 \pm b \delta_0 = \nu_0 (1 \pm b \sigma / 2\pi); \quad \delta = 2 \delta_0$$

und für die zweite:

$$(11b) \quad v = \nu_0 \mp b \delta_0 = \nu_0 (1 \mp b \sigma / 2\pi); \quad \delta_0 = 0.$$

Die oberen Vorzeichen in den Ausdrücken für  $v$  gelten, wenn die Oszillatoren die äquatoriale Lage, die unteren Vorzeichen, wenn sie die Achsenlage einnehmen.

Es besteht kein wirklicher Widerspruch zwischen diesen Resultaten und denen der gewöhnlichen Resonanztheorie. Denn die ersteren gelten nur unter der Voraussetzung, daß der Abstand der resonierenden Oszillatoren im Vergleich zu ihren Lineardimensionen groß, im Vergleich zur Wellenlänge aber klein ist. Wenn er dagegen von derselben Größenordnung wie die Oszillatoren oder noch kleiner als diese wird, so behalten zwar die Gleichungen (9) ihre formale Bedeutung, die Größen  $b$  und  $v$  sind jedoch nicht mehr durch (10) gegeben. Sie beziehen sich vielmehr in diesem Falle auf gewisse *Integralwerte* der elektrischen Kraft. Da ja die Schwingungszahlen nicht null oder negativ sein können, so muß  $b \cos v$  immer kleiner

als  $\nu_0/\delta_0$  sein. Für genügend kleine Werte von  $\nu$  (nämlich wenn  $\nu_0/\delta_0 \cdot \operatorname{tg} \nu$  eine kleine Zahl ist) werden also die Dämpfungen der Partialschwingungen sehr nahe gleich  $\delta_0$ , und die Ergebnisse der gewöhnlichen Resonanztheorie haben dann annähernde Gültigkeit.

Durch ähnliche Betrachtungen kann man auf einen gewissen Zusammenhang zwischen dem logarithmischen Dekrement eines linearen Oszillators und seiner Länge im Verhältnis zur Wellenlänge schließen. Werden für  $b$  und  $\nu$  in (9) die Größen (10a) oder (10b) eingesetzt, so wird für einen bestimmten Wert von  $r/\lambda$  (nämlich wenn  $b \delta_0 \cos \nu = \nu_0$ ) eine der Schwingungszahlen  $\nu$  gleich Null. Da dies unmöglich, ist es in einem so kleinen Abstände  $r$  sicher nicht gestattet, den Oszillator als ein schwingendes Dipol zu betrachten; und es scheint wahrscheinlich, daß die Zulässigkeit davon bedingt wird, daß  $b \delta_0/\nu_0$  (d. h.  $b \sigma/2\pi$ , wo  $b$  aus 10a oder b berechnet wird und  $\sigma$  das logarithmische Dekrement bedeutet) eine kleine Zahl ist. Jedenfalls mag es sich verlohnen, eine solche Annahme an ein paar Beispielen zu prüfen.

Betrachten wir z. B. den Fall eines Hertzischen Oszillators. In einem von Lagergren benutzten Resonator dieser Art war  $\sigma = 0,15$ , während die Länge des Resonators 0,18 der Wellenlänge betrug.<sup>1)</sup> Wird nun in (10a und b) der Wert 0,18 für  $r/\lambda$  eingesetzt, so ergeben sich für  $b$  die Werte 1,2 bzw. 3,2, und für  $b \sigma/2\pi$  die Werte 0,03 bzw. 0,08. Wird  $r/\lambda$  3,24 mal kleiner gewählt, so findet man für  $b \sigma/2\pi$  die Werte 0,8 bzw. 1,8. In diesem Falle ist also der kleinste Abstand, in welchem  $b \sigma/2\pi$  eine kleine Zahl ist, von derselben Größenordnung wie die Länge des Oszillators.

Bei den hypothetischen Oszillatoren, die wir als die Quellen der Spektrallinien annehmen, müssen die logarithmischen Dekremente bekanntlich sehr klein sein. M. Abraham berechnet auf Grundlage der Elektronentheorie die Dämpfung der Schwingungen eines Elektrons, das eine grüne Spektrallinie ( $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$  cm) gibt. Er findet, unter Zuhilfenahme gewisser hypothetischer Annahmen, die nicht hier erwähnt werden

1) Sten Lagergren, Über elektrische Energieausstrahlung. Dissertation, Upsala 1902. p. 72—73.



sollen, den Wert  $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$  für das logarithmische Dekrement. Die neuesten Beobachtungen von sehr hohen Interferenzen machen diesen Wert nicht unwahrscheinlich. Nehmen wir denselben als richtig an, so wird  $b\sigma/2\pi = 1$ , wenn  $b = 1,25 \cdot 10^3$ . Das Verhältnis  $r/\lambda$  würde dann infolge (10a und b) von der Größenordnung  $4 \cdot 10^{-4}$  und  $r$  von der Größenordnung  $2 \cdot 10^{-8}$  cm sein. Diese Länge würde also, falls unsere Annahmen richtig sind, die ungefähre Größenordnung der bezüglichen Oszillatoren darstellen. Sie stimmt auch in der Tat mit den Querschnitten der Moleküle überein, die man schon auf anderen Wegen berechnet hat.

#### Zwei voneinander verschiedene Oszillatoren.

Im allgemeinen Falle, wenn  $\nu_1$  und  $\nu_2$ ,  $\delta_1$  und  $\delta_2$  voneinander verschieden sind, ergibt sich bei Elimination von  $\nu$  und  $\delta$  aus (8):

$$(12) \quad \begin{cases} \nu_2 - \nu_1 = \delta_1 b n \cos(v - \theta) - \frac{\delta_2 b}{n} \cos(v + \theta) \\ \delta_2 - \delta_1 = -\delta_1 b n \sin(v - \theta) + \frac{\delta_2 b}{n} \sin(v + \theta). \end{cases}$$

Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein:

$$(13) \quad \begin{cases} p = n \sqrt{\frac{\delta_1}{\delta_2}}, \quad e = \frac{\nu_2 - \nu_1}{2b \sqrt{\delta_1 \delta_2}}, \quad h = \frac{\delta_2 - \delta_1}{2b \sqrt{\delta_1 \delta_2}}, \\ E = e \cos v - h \sin v, \quad H = h \cos v + e \sin v, \\ K = E^2 + H^2 + \sqrt{(E^2 + H^2)^2 + 2E^2 - 2H^2 + 1}. \end{cases}$$

Es ist leicht ersichtlich, daß  $p^2$  in erster Annäherung das Verhältnis zwischen der Schwingungsenergie des zweiten und des ersten Oszillators darstellt, wenn das Verhältnis  $\nu_2/\nu_1$  sehr nahe gleich 1 ist. Denn die von z. B. dem ersten Oszillator in der Sekunde ausgestrahlte Energiemenge ist einerseits zum Quadrate  $A_1^2$  der Schwingungsamplitude, andererseits zu der mit  $\delta_1$  multiplizierten Energiemenge des Oszillators proportional; und das gleiche gilt in entsprechender Weise von dem zweiten Oszillator.

Bei Benutzung der Bezeichnungen (13) läßt sich (12) in der Form:

$$2e = \left(p - \frac{1}{p}\right) \cos v \cos \theta + \left(p + \frac{1}{p}\right) \sin v \sin \theta$$

$$2h = -\left(p - \frac{1}{p}\right) \sin v \cos \theta + \left(p + \frac{1}{p}\right) \cos v \sin \theta$$

schreiben und, nach Auflösung in bezug auf  $(p - 1/p) \cos \theta$  und  $(p + 1/p) \sin \theta$ , in folgender Form:

$$(14) \quad \begin{cases} \left(p - \frac{1}{p}\right) \cos \theta = 2e \cos v - 2h \sin v = 2E, \\ \left(p + \frac{1}{p}\right) \sin \theta = 2h \cos v + 2e \sin v = 2H. \end{cases}$$

Nachdem aus diesen Gleichungen  $p$  und  $\theta$  ermittelt sind, findet man die Schwingungszahlen und Dämpfungen der Partialschwingungen aus (8a oder b) unter Berücksichtigung der ersten Gleichung (13).

Die Auflösung der Gleichungen (14) in bezug auf  $p$  und  $\theta$  fällt verschieden aus, je nachdem  $E$  und  $H$  Null sind oder nicht. Der Fall  $E = H = 0$  tritt nur dann ein, wenn  $v_1 = v_2$  und  $\delta_1 = \delta_2$ . Diesen Fall haben wir eben erledigt. Die Fälle, in denen nur eine der Größen  $E$  und  $H$  verschwindet, sind in der auf p. 268 angeführten Abhandlung eingehend erörtert, und ich verweise in bezug auf dieselben auf diese Abhandlung. Es sei hier nur bemerkt, daß, unter der Annahme  $v = 0$ ,  $E$  oder  $H$  Null werden, je nachdem die beiden Oszillatoren gleiche natürliche Schwingungszahlen oder gleiche Dämpfungen haben. Diese Fälle sind in der schon erwähnten Abhandlung von M. Wien p. 166—167 erörtert. Die für den allgemeineren Fall (wenn  $v$  von 0 verschieden ist) erzielten Resultate bilden mit den seinigen eine vollständige Parallele.

Wir wenden uns sofort zu dem Fall, wenn sowohl  $E$  wie  $H$  von Null verschieden sind. Aus (14) ergibt sich durch Elimination von  $\theta$ :

$$1 = \frac{4E^2}{(p - 1/p)^2} + \frac{4H^2}{(p + 1/p)^2}$$

und nach Auflösung in bezug auf  $(p^2 + 1/p^2)$ :

$$(15) \quad p^2 + 1/p^2 = 2(E^2 + H^2) + 2\sqrt{(E^2 + H^2)^2 + 2E^2 - 2H^2 + 1} = 2K.$$

Eine zweite Lösung, die sich von (15) durch negatives Vorzeichen von der Quadratwurzel unterscheidet, hat keine physi-

kalische Bedeutung, weil in diesem Falle  $p^2 + 1/p^2$  kleiner als 2, und mithin  $p$  komplex werden. Dagegen ist  $K$  offenbar größer als 2, falls  $E$  und  $H$  beide von 0 verschieden sind. Durch Auflösung in bezug auf  $p$  bekommt man also immer zwei verschiedene positive Werte:

$$(16) \quad p = +\sqrt{K \pm \sqrt{K^2 - 1}},$$

die den zwei Partialschwingungen entsprechen.

Ferner folgt aus (15), da  $p$  positiv sein soll:

$$(17) \quad p + 1/p = \sqrt{2K + 2}, \quad p - 1/p = \pm \sqrt{2K - 2},$$

wobei das obere und das untere Vorzeichen mit dem oberen bzw. dem unteren Vorzeichen in (16) zusammengehören. Gleichung (14) und (17) ergeben:

$$(18) \quad \sin \theta = +2H/\sqrt{2K + 2}, \quad \cos \theta = \pm 2E/\sqrt{2K - 2},$$

wobei wieder das positive und das negative Vorzeichen für  $\cos \theta$  mit den entsprechenden Vorzeichen in (16) und (17) zusammengehören. Da also  $\sin \theta$  im Falle beider Partialschwingungen dasselbe Vorzeichen hat, so schwingt in beiden Partialschwingungen *derselbe* Oszillator *vor* dem anderen, und die Summe der Phasenunterschiede  $\theta$  ist gleich einer halben Periode.

Das Hauptinteresse knüpft sich an die Schwingungszahlen und Dämpfungen der beiden Partialschwingungen, sowie an das Verhältnis  $p^2$  der Energiemengen, mit welchen die beiden Oszillatoren sich an irgend einer der Partialschwingungen beteiligen. Bei der Ermittlung von Schwingungszahl und Dämpfung muß sich aus (8a) und aus (8b) dasselbe Resultat ergeben. Die Berechnung vereinfacht sich aber beträchtlich, wenn wir anstatt einer der beiden Ausdrücke ihre halbe Summe anwenden. Man findet auf diese Weise unter Benutzung der ersten Gleichung (13):

$$v = \frac{v_1 + v_2}{2} + b \sqrt{\delta_1 \delta_2} \left[ \frac{p}{2} \cos(v - \theta) + \frac{1}{2p} \cos(v + \theta) \right],$$

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} - b \sqrt{\delta_1 \delta_2} \left[ \frac{p}{2} \sin(v - \theta) + \frac{1}{2p} \sin(v + \theta) \right].$$

Die eingeklammerte Größe in der ersten Gleichung kann in der Form:

$$\frac{1}{2} \left( p + \frac{1}{p} \right) \cos v \cos \theta + \frac{1}{2} \left( p - \frac{1}{p} \right) \sin v \sin \theta,$$

oder unter Berücksichtigung von (17) und (18) in der Form:

$$\pm \frac{E(K+1) \cos v + H(K-1) \sin v}{\sqrt{K^2 - 1}}$$

geschrieben werden. Führen wir ferner gemäß (13) die Größen  $(\nu_2 - \nu_1)$  und  $(\delta_2 - \delta_1)$  anstatt  $E$  und  $H$  wieder ein, so ergibt sich schließlich:

$$(19a) \quad \nu = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \pm \frac{\nu_2 - \nu_1}{2} \frac{K + \cos 2v}{\sqrt{K^2 - 1}} \mp \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \frac{\sin 2v}{\sqrt{K^2 - 1}}.$$

In derselben Weise findet man für die Dämpfung den Ausdruck:

$$(19b) \quad \delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \pm \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \frac{K - \cos 2v}{\sqrt{K^2 - 1}} \mp \frac{\nu_2 - \nu_1}{2} \frac{\sin 2v}{\sqrt{K^2 - 1}}.$$

Die oberen und die unteren Vorzeichen in (19a) und (19b) gehören mit den entsprechenden Vorzeichen in (16) und (18) zusammen und geben die beiden Partialschwingungen. Die Schwingungszahlen dieser letzteren haben also denselben Mittelwert wie die natürlichen Schwingungszahlen der beiden Oszillatoren, und das gleiche gilt in entsprechender Weise von den Dämpfungen.

Indem wir zwei neue Bezeichnungen  $\epsilon$  und  $\eta$  einführen, kann (19) auch in der Form:

$$(20) \quad \begin{cases} \epsilon = \frac{\nu - \nu_1}{2b\sqrt{\delta_1\delta_2}} = \frac{e}{2} \left( 1 \pm \frac{K + \cos 2v - \frac{h}{e} \sin 2v}{\sqrt{K^2 - 1}} \right), \\ \eta = \frac{\delta_2 - \delta_1}{2b\sqrt{\delta_1\delta_2}} = \frac{h}{2} \left( 1 \pm \frac{K - \cos 2v - \frac{e}{h} \sin 2v}{\sqrt{K^2 - 1}} \right) \end{cases}$$

geschrieben werden. Diese Form eignet sich besonders gut für graphische Darstellung, indem die rechten Seiten nur drei unabhängige Größen  $e$ ,  $h$  und  $v$  enthalten. Die beiden Ausdrücke, die hinter dem doppelten Vorzeichen  $\pm$  in (20) stehen, sind in den meisten Fällen positiv, aber der eine oder der andere von ihnen kann auch negativ sein. Dann tritt die Eigentümlichkeit ein, daß an der schnelleren bzw. schneller gedämpften Partialschwingung vorzugsweise der Oszillator mit der *kleineren* natürlichen Schwingungszahl bzw. Dämpfung teil-

nimmt, und umgekehrt. Beide diese Fälle können jedoch nicht *gleichzeitig* eintreffen, denn es müßte dann

$$K + \cos 2v < \frac{h}{e} \sin 2v,$$

$$K - \cos 2v < \frac{e}{h} \sin 2v,$$

und mithin  $K^2 < 1$  sein.

Figg. 4—9 sollen die oben gewonnenen Resultate in den Fällen  $h=0$  (Figg. 4—6) und  $h=1$  (Figg. 7—9) veranschau-

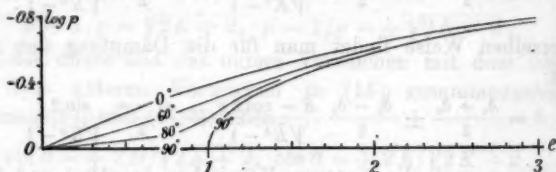


Fig. 4.

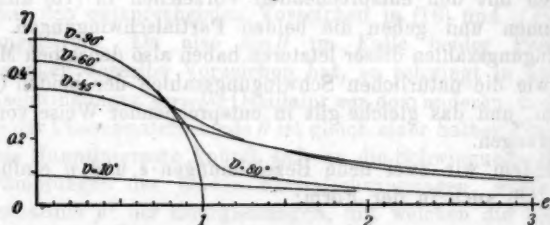


Fig. 5.

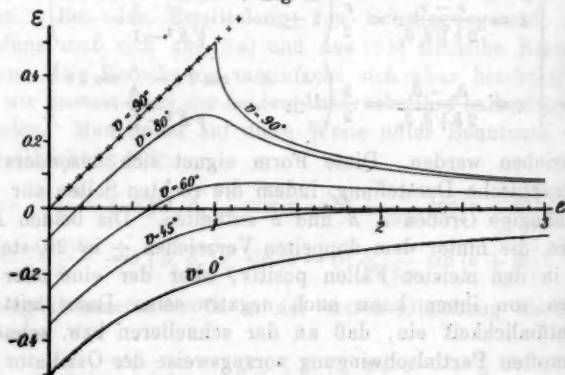


Fig. 6.

lichen<sup>1)</sup>, und zwar für die verschiedenen Werte von  $\nu$ , die an den einzelnen Kurven angegeben sind. In sämtlichen Figuren ist

$$e = (\nu_2 - \nu_1) / 2b \sqrt{\delta_1 \delta_2}$$

als Abszisse benutzt, während als Ordinaten die Größen

$\log p$ ,  $\eta = (\delta - \delta_1) / 2b \sqrt{\delta_1 \delta_2}$  und  $\varepsilon = (\nu_2 - \nu_1) / 2b \sqrt{\delta_1 \delta_2}$  eingetragen sind.

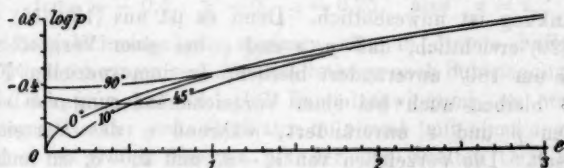


Fig. 7.

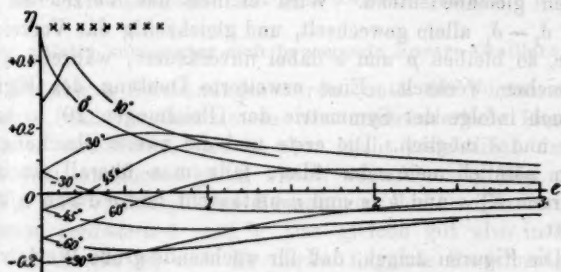


Fig. 8.

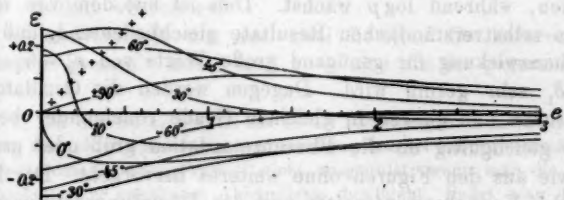


Fig. 9.

Die Figuren sind nur für die Partialschwingung gezeichnet, für die  $\log p$  negativ ist, und in der also der erste Oszillator

1) Die Berechnungen sind von Frl. A. Gröntvedt ausgeführt.



mit dem größeren Energiebeitrag teilnimmt. Dies genügt vollständig, da ja die Schwingungszahlen und Dämpfungen der beiden Partialschwingungen symmetrisch auf beiden Seiten von den Mittelwerten  $(\nu_1 + \nu_2)/2$  bzw.  $(\delta_1 + \delta_2)/2$  liegen, und das Produkt der zugehörigen Werte von  $p$  gleich 1 ist.

Ferner sind sie nur für *positive* Werte von  $\nu_2 - \nu_1$  und  $\delta_2 - \delta_1$  gezeichnet, sowie nur für Werte von  $v$  zwischen  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$  bzw. zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Auch diese Einschränkung ist unwesentlich. Denn es ist aus (13), (15), (16) und (20) ersichtlich, daß  $p$ ,  $\varepsilon$  und  $\eta$  bei einer Vergrößerung von  $v$  um  $180^\circ$  unverändert bleiben. In dem speziellen Falle  $h=0$  bleiben auch bei einer Vorzeichenänderung von  $v$  die Größen  $p$  und  $\varepsilon$  unverändert, während  $\eta$  das Vorzeichen wechselt. Die Vorzeichen von  $\nu_2 - \nu_1$  und  $\delta_2 - \delta_1$  zu ändern, ist einfach mit einem Umtauschen der Nummerfolge der Oszillatoren gleichbedeutend. Wird endlich das Vorzeichen von z. B.  $\delta_2 - \delta_1$  allein gewechselt, und gleichzeitig das Vorzeichen von  $v$ , so bleiben  $p$  und  $\varepsilon$  dabei unverändert, während  $\eta$  das Vorzeichen wechselt. Eine erweiterte Deutung der Figuren ist auch infolge der Symmetrie der Gleichungen (20) in bezug auf  $\nu$  und  $\delta$  möglich. Die erste und die zweite Gleichung (20) gehen nämlich ineinander über, falls man überall (auch im Ausdruck  $K$ )  $e$  und  $h$ ,  $\varepsilon$  und  $\eta$  umtauscht und  $v$  durch  $\pi/2 - v$  ersetzt.

Die Figuren zeigen, daß für wachsende große Werte von  $e$  (oder von  $h$ ) die Größen  $\varepsilon$  und  $\eta$  asymptotisch gegen 0 abnehmen, während  $\log p$  wächst. Dies ist mit dem von vornherein selbstverständlichen Resultate gleichbedeutend, daß die Resonanzwirkung für genügend große Werte von  $\nu_2 - \nu_1$  und  $\delta_2 - \delta_1$  sehr gering wird. Dagegen werden die Oszillatoren im großen und ganzen in gleichem Grade voneinander beeinflusst, gleichgültig ob die Phasenretardation groß oder gering ist, wie aus den Figuren ohne weiteres hervorgeht. Der Einfluß der Koppelungsintensität und des Dämpfungsdekrementes auf die Stärke der Resonanzwirkung äußert sich in leicht übersichtlicher Weise durch den Nenner  $2b\sqrt{\delta_1\delta_2}$ , der in den Ausdrücken für  $e$ ,  $h$ ,  $\varepsilon$  und  $\eta$  vorkommt.

In Figg. 8 bzw. 6 und 9 sind durch kleine Kreuze die Linien bezeichnet, deren Ordinaten  $h/2$  bzw.  $e/2$  sind. Wo

die Kurve für  $\eta$  bzw.  $\varepsilon$  mit dieser Linie zusammentrifft, haben beide Partialschwingungen gleiche Dämpfung bzw. Schwingungszahl. In Fig. 9 schneiden einige  $\varepsilon$ -Kurven diese Linie. Hier tritt also der oben erwähnte Fall ein, daß in der langsameren Partialschwingung vorzugsweise der Oszillator mit den schnelleren Eigenschwingungen teilnimmt. Nehmen wir z. B. die Werte  $h = 1$ ,  $\varepsilon = 0,25$ ,  $\nu = 45^\circ$  an, so findet man aus Figg. 7—9:

$$\log p = -0,3, \quad \eta = 0, \quad \varepsilon = 0,25, \quad \text{also} \quad \nu = \nu_2.$$

Die Partialschwingungen stimmen also in diesem Falle mit den Eigenschwingungen der Oszillatoren nach Schwingungszahl und Dämpfung überein. Die Partialschwingung, an welcher vorzugsweise der erste Oszillator teilnimmt (mit einer ungefähr viermal so großen Energie als der des zweiten Oszillators), stimmt aber bezüglich der Dämpfung mit dem ersten, bezüglich der Schwingungszahl mit dem zweiten Oszillator überein.

#### Zwei relativ zueinander sich bewegende lineare Oszillatoren.

Die obigen Berechnungen wurden unter der Voraussetzung gemacht, daß die Oszillatoren eine unveränderliche Lage zueinander einnehmen. Es ist aber leicht ersichtlich, daß (5) auch dann annähernd gültig bleibt, wenn  $C$  und  $\gamma$  (und mithin auch  $\delta$  und  $\nu$ ) infolge von Bewegungen der Oszillatoren sehr langsam *veränderlich* sind.<sup>1)</sup> Das gleiche gilt also in bezug auf den Ansatz (6) und die darauf folgende Berechnung von  $\nu$  und  $\delta$ , doch mit einer wichtigen Einschränkung, die unten kurz erwähnt werden soll.

Betrachten wir ein aus zwei linearen Oszillatoren bestehendes System. Aus  $b$  und  $\nu$  — also aus der gegenseitigen

1) Um dies zu zeigen, ist das in der Einleitung kurz erwähnte Verfahren, das ich in einer vorigen Abhandlung benutzt habe, zweckmäßiger. Ich hatte damals diesen Vorteil nicht ausgenutzt; wenn man die ganze Beweiskette der erwähnten Abhandlung durchgeht, findet man jedoch leicht folgendes: Nach Dopplers Prinzip hat die Bewegung der Oszillatoren Veränderungen der Wechselzahl der auf sie einwirkenden elektrischen Kräfte zur Folge. Falls diese Veränderungen von derselben oder kleineren Größenordnung als die Unterschiede zwischen den in den Berechnungen auftretenden (natürlichen und erzwungenen) Schwingungszahlen sind, so bleiben Gleichung (5) und (8) der vorliegenden Abhandlung mit wesentlich unveränderter Genauigkeit gültig.

Lage der Oszillatoren — lassen sich zwei Wertpaare von  $p$  und  $\theta$  berechnen, und jedem dieser Wertpaare entspricht eine Partialschwingung des Systems. Sind außerdem die Schwingungsenergie und Phase jedes Oszillators zu einer bestimmten Zeit bekannt, so lassen sich die Intensität und die Phase der einzelnen Partialschwingungen berechnen. Das Verhältnis zwischen den Energiemengen der beiden Oszillatoren wollen wir mit  $P^2$ , den Unterschied ihrer Phasen mit  $\Theta$  bezeichnen. Wir nehmen nun an, daß zu einer bestimmten Zeit  $P$  und  $\Theta$  den zu einer Partialschwingung gehörigen Werten von  $p$  und  $\theta$  genau gleich sind, und daß also nur diese Partialschwingung stattfindet. Infolge der Bewegung der Oszillatoren haben im nächsten Augenblick  $b$  und  $v$ , und daher im allgemeinen auch  $p$  und  $\theta$ , infinitesimale Änderungen erlitten. Die Werte von  $P$  und  $\Theta$  bleiben aber dabei unverändert (bis auf unendlich kleine Größen höherer Ordnung) und die andere Partialschwingung muß daher mit auftreten. *Wenn die Oszillatoren sich bewegen, wird also die Individualität der Partialschwingungen im allgemeinen nicht erhalten, insofern als die Energie von einer Partialschwingung in die andere überführt werden kann.*

Der Fall, daß die Oszillatoren gleiche natürliche Schwingungszahlen und Dämpfungen haben, bildet hiervon eine wichtige Ausnahme. In diesem Falle haben nämlich  $p$  und  $\theta$  konstante, von  $b$  und  $v$  unabhängige Werte (1 bzw. 0 und  $\pi$ ). Man sieht daher die Richtigkeit der folgenden Schlußfolgerung sofort ein: *Wenn zwei gleiche, lineare Oszillatoren sich relativ zueinander bewegen, so bleibt dennoch die Individualität der Partialschwingungen dieses Systems erhalten; d. h. das Verhältnis zwischen den beiden Partialschwingungen zukommenden Energiemengen erleidet keine andere Veränderung als die, welche durch ihre verschiedenen Dämpfungen bedingt ist.*

#### Zwei kugelförmige Oszillatoren.

Es möge zum Schluß eine Art von Oszillatoren kurz besprochen werden, die den bei den natürlichen Strahlungsvorgängen wirksamen Oszillatoren wahrscheinlich ähnlicher sind als die linearen Oszillatoren. In elektrodynamischer

Hinsicht ist es dabei gleichgültig, ob wir jeden Oszillator als einen vollkommenen Leiter von geeigneter Form oder als eine um eine stabile Gleichgewichtslage schwingende elektrische Elementarmenge (Elektron) auffassen. Wir werden die der letzteren Auffassung entsprechende Ausdrucksweise benutzen.

Das Elektron soll in allen Richtungen beweglich sein und soll unendlich kleine und sehr wenig gedämpfte Schwingungen um seine Gleichgewichtslage ausführen. Die das Elektron beeinflussende Kraft hat ein Potential, dessen Niveauflächen dann (in der Nähe der Gleichgewichtslage) konaxiale und einander ähnliche Ellipsoiden sind. Das Elektron ist also im allgemeinen dreier voneinander unabhängigen einfachen Sinusschwingungen fähig, und die entsprechenden Schwingungsrichtungen — die Hauptachsen der Ellipsoiden — stehen senkrecht zueinander. Diese Schwingungen und Richtungen mögen die Hauptschwingungen und Hauptschwingungsrichtungen genannt werden. Die letzteren sind mit dem Massenteilchen (Molekül oder Atom) fest verbunden. Wenn nur *eine* der Hauptschwingungen stattfindet, so kann das Elektron mit einem geradlinigen Oszillator verglichen werden.

Es bietet keine besondere Schwierigkeit, die Schwingungen zweier ähnlicher (oder beinahe ähnlicher) Oszillatoren dieser Art zu untersuchen in dem Falle, daß die Ellipsoiden in beträchtlichem Grade ungleichachsig sind. Die drei Hauptschwingungszahlen eines Elektrons sind dann voneinander verschieden, und jede Hauptschwingung wird nur von der entsprechenden, annähernd isochronen Schwingung des anderen Elektrons merklich beeinflußt. Die Schwingungen des Systems setzen sich also aus den Schwingungen dreier Paare linearer Oszillatoren zusammen. Daneben werden auf die materiellen Systeme, an die die Elektronen gebunden sind, dauernd wirkende Drehungskräfte ausgeübt. Diese verschwinden, wie leicht berechnet werden kann, wenn je zwei entsprechende Hauptschwingungen parallel sind und entweder Achsenlage oder äquatoriale Lage (vgl. p. 274) zueinander einnehmen.

Von größerem Interesse ist der Fall, wenn die Äquipotentialflächen jedes Elektrons Kugelflächen sind. Der Oszillator mag dann kurzhin kugelförmig genannt werden. In diesem Falle können irgendwelche drei zueinander senkrechte Rich-

tungen als Hauptschwingungsrichtungen betrachtet werden, und die natürlichen Schwingungszahlen bzw. Dämpfungen der drei Hauptschwingungen sind alle gleich. Denken wir uns, daß anfänglich beide Oszillatoren *geradlinig* schwingen, und zwar so, daß ihre Schwingungsrichtungen parallel sind und entweder Achsenlage oder äquatoriale Lage zueinander einnehmen. Dann sind die elektrischen Kräfte, die die Elektronen beeinflussen, mit ihren Schwingungen gleichgerichtet und verursachen also keine Ablenkung von der ursprünglichen Schwingungsrichtung. Die magnetische Kraft erteilt dem Elektron eine Beschleunigung, deren Richtung sowohl mit der Kraft- richtung wie auch mit der Bewegungsrichtung des Elektrons wechselt. Die magnetischen Kräfte rufen also Schwingungen hervor, die eine doppelt so große Schwingungszahl haben wie die Eigenschwingungen der Elektronen, und die daher ganz verschwindend klein werden, wenn das logarithmische Dämpfungsdekrement selbst klein ist.

Wir können nun die wirklich stattfindenden Schwingungen des Systems in drei geradlinigen Komponentenschwingungen der eben besprochenen Art zerlegen, und zwar in zwei mit äquatorialer Lage und einer mit Achsenlage zwischen den einzelnen Oszillatoren. Jede der Komponentenschwingungen geht nach denselben Gesetzen vor sich wie die Schwingungen zweier linearen Oszillatoren; und im ganzen können also die zwei kugelförmigen Oszillatoren sechs einfach harmonische Partialschwingungen ausführen, entsprechend ihren sechs Freiheitsgraden.

In dem speziellen Falle, wenn beide Oszillatoren gleich sind, und ihr Abstand (im Verhältnis zur Wellenlänge) klein ist, sind drei Partialschwingungen beinahe ungedämpft, während die drei übrigen die doppelte natürliche Dämpfung eines einzelnen Oszillators haben (vgl. p. 276, Gleichung (11a und 11b)). Die Schwingungszahlen der letzteren sind aus (11a) zu entnehmen. Werden hier für  $b$  die dem oberen bzw. unteren Vorzeichen entsprechenden Werte (10a und 10b) eingesetzt, so findet man in erster Annäherung für die zwei ersten gedämpften Partialschwingungen:

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 + \frac{3\sigma}{4\pi} \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2 \right]$$

und für die dritte:

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 - \frac{3\sigma}{2\pi} \left( \frac{\lambda}{2\pi r} \right)^2 \right].$$

Wenn die Oszillatoren sich in Bewegung befinden, so ändern im allgemeinen die Hauptschwingungsrichtungen in jedem Augenblicke ihre Lage, und es findet daher ein stetiger Energieaustausch zwischen den verschiedenen Partial-schwingungen statt. Eine Ausnahme bildet allein der Fall, wenn die Verbindungslinie der Oszillatoren eine unveränderte Richtung beibehält, wenn also die Oszillatoren sich so bewegen, als ob sie bei unveränderter Geschwindigkeit zusammenstoßen würden oder bereits zusammengestoßen wären. In diesem Falle gilt was auf p. 286 von der Erhaltung der Individualität der Partial-schwingungen gesagt wurde.

(Eingegangen 30. August 1907.)



### 5. Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Aragonit; von W. Voigt.

(Aus den Nachr. der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.  
Math.-physik. Kl. 1907.)

Für eine molekulare Theorie der Materie bietet die Kenntnis des mechanischen Verhaltens *verschiedener Modifikationen einer und derselben Substanz* unzweifelhaft ein besonderes wichtiges Hilfsmittel. Aus diesem Grunde habe ich gleich nach Durchführung meiner Untersuchungen<sup>1)</sup> der Elastizitätsverhältnisse des *Kalkspats* mit dem Sammeln von Material für eine spätere Behandlung des *Aragonits*, der sich ja bei Rotglut in Kalkspat umwandelt, begonnen. Die in den letzten Wochen vollendeten Beobachtungen am Aragonit, bei denen ich mich der finanziellen Unterstützung der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu erfreuen hatte, haben zu den nachstehend mitgeteilten Resultaten geführt.


*Das Beobachtungsmaterial.* Für die Bestimmung der Elastizitätskonstanten kommen nur die böhmischen Aragonite in Betracht, von denen Kristalle mit den beiläufigen Dimensionen  $1,5 \times 1 \times 3$  cm unschwer zu erhalten sind. Schwierigkeiten bei ihrer Verwendung bieten die geringen Querdimensionen dieses Vorkommen und fast noch mehr die in ihnen so häufig auftretenden Zwillingslamellen.

In *erster* Hinsicht bot Hilfe ein (im ganzen unregelmäßig ausgebildeter) größerer Kristall, in dem sich eine einzelne Schicht normal zur *c*-Achse in Querdimensionen von rund 2 cm zur Herstellung einiger Stäbchen *normal* zur *c*-Richtung brauchbar erwies. Außerdem ließen sich in gegen die *c*-Achse *geneigten* Richtungen der *ac*- und *bc*-Ebene aus den dünneren Kristallen längere Stäbchen dadurch gewinnen, daß dieselben

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1889. Nr. 19; Wied. Ann. 39. p. 412. 1890.

nicht (wie z. B. früher bei Topas) unter  $45^\circ$ , sondern unter  $30^\circ$  gegen die  $c$ -Achse geneigt hergestellt wurden.

Zwillingslamellen sind im allgemeinen dadurch ganz vermieden worden, daß mit dem Material Luxus getrieben, z. B. zur Herstellung von ein oder zwei Stäbchen parallel der  $c$ -Achse ein ganzer Kristall geopfert wurde. Für einzelne Orientierungen ließ sich indessen keine Lage des Stäbchens finden, die *ausschließlich* ungestörtes Material berührte; in diesen Fällen ist Sorge getragen, daß die (stets sehr feinen) Lamellen die Stäbchen nahe deren Enden durchsetzten.

Die ganz seitlich liegenden Stabteile werden ja bekanntlich bei Biegungen durch Belastung der Mitte nur sehr wenig in Anspruch genommen; es kommen demgemäß die in ihnen liegenden Störungen kaum merklich zur Wirkung. Bei den Drillungen sind die äußersten 2—3 mm der Länge durch die Einkittung der Stäbchen gleichfalls unwirksam; laufen überdies die Lamellen vom Ende des Stäbchens aus gegen eine Schmalseite () , so kommen sie deshalb kaum zur Geltung, weil die Schmalseiten bekanntlich bei der Torsion sehr wenig gespannt sind. Ich glaube nicht, daß bei den von mir benutzten Präparaten ein Einfluß der Zwillingslamellen übrig geblieben ist, der die Größe der Beobachtungsfehler übertrifft.

*Die Formeln für das rhombische Kristallsystem.* Von den im allgemeinen 21 Elastizitätskonstanten  $c_{hk}$  und -moduln  $s_{hk}$  bleiben im rhombischen System nur die neun mit den Indizes

$$(11), (22), (33), (44), (55), (66), (23), (31), (12)$$

übrig.

Bezeichnet man die Richtungskosinus einer Richtung gegen die Kristallachsen durch  $\alpha, \beta, \gamma$ , so bestimmt sich der dieser Richtung zugehörige *Dehnungsmodul*  $E$ , das Reziproke des sogenannten Elastizitätskoeffizienten oder *Dehnungswiderstandes*  $E$ , durch die Formel

$$(1) \left\{ \begin{aligned} E = 1/E &= s_{11}\alpha^4 + s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2 \\ &+ (s_{55} + 2s_{31})\gamma^2\alpha^2 + (s_{66} + 2s_{12})\alpha^2\beta^2. \end{aligned} \right.$$

Die *Biegung*  $\eta$  eines beiderseitig unterstützten Stabes von der Länge  $L$ , der Breite  $B$ , der Dicke  $D$  bei der zentralen Be-

lastung  $P$  ergibt sich, wenn  $L$  in die oben eingeführte Richtung fällt, zu

$$(2) \quad \eta = \frac{E P L^3}{4 B D^3}.$$

Biegungsbeobachtungen gestatten sonach die sechs Aggregate der  $s_{hk}$  in (1) zu bestimmen, wozu *sechs* geeignet gewählte Stäbchen zu benutzen sind. Ich habe die folgenden angewendet, die nachstehend durch ihre weiter geführten Gattungsnummern und die dazu gesetzten Werte der Richtungswinkel von  $L$  charakterisiert sind.

$$(3) \quad \begin{cases} \text{I } (0, 90^\circ, 90^\circ); & \text{II } (90^\circ, 0, 90^\circ); & \text{III } (90^\circ, 90^\circ, 0); \\ \text{IV } (90^\circ, 60^\circ, 30^\circ); & \text{V } (60^\circ, 90^\circ, 30^\circ); & \text{VI } (58^\circ 5', 31^\circ 55', 90^\circ). \end{cases}$$

Die Gattung VI liegt parallel den Zwillingslamellen, welche letztere auf diese Weise am einfachsten zu vermeiden waren. Im übrigen zeigten feine Lamellen nahe den Enden nur die Gattungen I und VI.

Gemäß obigen Orientierungen wird nun

$$(4) \quad \begin{cases} E_1 = s_{11}, & E_2 = s_{22}, & E_3 = s_{33}, \\ E_4 = \frac{1}{10} (9 s_{33} + s_{22} + 3(s_{44} + 2 s_{23})), \\ E_5 = \frac{1}{10} (9 s_{33} + s_{11} + 3(s_{55} + 2 s_{31})), \\ E_6 = 0,0781 s_{11} + 0,519 s_{22} + 0,2014 (s_{66} + 2 s_{12}), \end{cases}$$

woraus sich  $s_{11}$ ,  $s_{22}$ ,  $s_{33}$ ,  $s_{44} + 2 s_{23}$ ,  $s_{55} + 2 s_{31}$ ,  $s_{66} + 2 s_{12}$  leicht berechnen.

Um die neun  $s_{hk}$  gesondert zu erhalten, sind *Drillungen* von drei geeignet orientierten Stäbchen heranzuziehen. Es empfehlen sich drei von denjenigen (*sechs*) Orientierungen, wo  $L$ ,  $B$ ,  $D$  den Kristallachsen parallel sind. Hier drücken sich die Drillungswinkel  $\tau$  einfach durch ein von mir als *Drillungsmodul*  $T$  bezeichnetes Aggregat aus, das als das Reziproke des *Drillungswiderstandes*  $T$  aufzufassen ist und gegeben wird durch die Formel

$$(5) \quad \begin{cases} T = 1/T = 4(s_{11} \alpha^2 \alpha_1^2 + s_{22} \beta^2 \beta_1^2 + s_{33} \gamma^2 \gamma_1^2) \\ + 2[(s_{44} + 4 s_{23}) \beta \beta_1 \gamma \gamma_1 + (s_{44} + 4 s_{31}) \gamma \gamma_1 \alpha \alpha_1 \\ + (s_{66} + 4 s_{12}) \alpha \alpha_1 \beta \beta_1] \\ + s_{44} (\beta^2 \gamma_1^2 + \gamma^2 \beta_1^2) + s_{55} (\gamma^2 \alpha_1^2 + \alpha^2 \gamma_1^2) + s_{66} (\alpha^2 \beta_1^2 + \beta^2 \alpha_1^2); \end{cases}$$

in ihr bezeichnen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  die Richtungskosinus der Länge  $L$ ,

aber  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  diejenigen der größeren Querdimension  $B$  des Stäbchens.

Charakterisiert man die Richtung von  $L$  durch den ersten, die von  $B$  durch den zweiten Index von  $T$ , so erhält man aus (5)

$$(6) \quad T_{bc} = T_{cb} = s_{44}, \quad T_{ca} = T_{ac} = s_{55}, \quad T_{ab} = T_{ba} = s_{66}.$$

Von den Stäbchen ( $90^\circ, 90^\circ, 0$ ) hatte der eine Teil, der weiter die Bezeichnung III behalten soll, die Richtung  $B$  in der  $a$ -Achse, der andere, der mit III' bezeichnet werden soll, in der  $b$ -Achse. Die Stäbchen I ( $0, 90^\circ, 90^\circ$ ) hatten die  $B$ -Richtung in der  $b$ -Achse.

Die Drillung  $\tau$  eines Stabes von den Dimensionen  $L, B, D$  bei Einwirkung eines Momentes  $N$  um die Längsrichtung hängt dann je von den beiden auf dieselbe Richtung von  $L$  bezüglichen Moduln  $T$  ab. Es gilt nämlich, wenn man  $\tau$  mit den analogen Indizes versteht, wie  $T$ ,

$$(7) \quad \begin{cases} \tau_{bc} = \frac{3 T_{bc} L N}{B D^3 \left( 1 - \frac{3}{16} \lambda \frac{D}{B} \sqrt{\frac{T_{ba}}{T_{bc}}} \right)}, \\ \tau_{ba} = \frac{3 T_{ba} L N}{B D^3 \left( 1 - \frac{3}{16} \lambda \frac{D}{B} \sqrt{\frac{T_{bc}}{T_{ba}}} \right)}. \end{cases}$$

Hierin ist  $\lambda$  eine Funktion von  $D/B$ , die für  $D/B < \frac{1}{2}$  merklich konstant gleich 3,361 ist.

Das zweite Glied der Klammern im Nenner ist klein neben Eins, daher wird man die Berechnung der Moduln  $T$  aus den Beobachtungen durch sukzessive Annäherung ausführen.

**Bestimmung der Dimensionen.** Die der Messung unterzogenen Präparate hat die Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg, in gewohnter Vortrefflichkeit hergestellt; in der Tat genügte die Regelmäßigkeit der prismatischen Form weitgehenden Ansprüchen.

Die Dicken wurden an 15 bzw. (bei den kürzesten Stäbchen) an neun Stellen gemessen, die sich in gleicher Zahl auf die Mittellinie und auf zwei um ca. 1 mm von den beiden Rändern abliegende Gerade verteilt; die drei demselben Querschnitt entsprechenden Zahlen weichen nur selten um

0,003 mm voneinander ab, und die in der Längsrichtung stattfindenden Variationen sind kaum größer. Die Breiten sind an drei Stellen gemessen.

*Die Biegungsbeobachtungen.* Über die Methode, nach der die Biegungsbeobachtungen ausgeführt sind, ist an anderer Stelle<sup>1)</sup> ausführlich berichtet worden. Hier mag nur wiederholt werden, daß die meisten Stäbchen in zwei verschiedenen (wirksamen) Längen zur Messung gelangten, um durch Kombination der Resultate die Eindrückung der Lager- und Belastungsschneiden zu eliminieren. Diese störenden Einflüsse gewinnen bei den kurzen Stäbchen eine große Bedeutung und es ist nicht angängig, ihre Werte von einer Gattung Stäbchen auf die anderen zu übertragen, da neben der Gestalt und dem Oberflächenzustand (Politur) der aufliegenden Flächen auch die Orientierung des Stäbchens gegen die Kristallachsen für jene Größen merklich maßgebend ist. Bei der im allgemeinen stattfindenden sehr geringen Größe der (ohne zu große Gefährdung der Stäbchen) erzielbaren Biegungen war ein äußerst sorgsam Operieren nötig, um eine befriedigende Übereinstimmung der Resultate zu erzielen; wiederholtes Abwaschen der Stäbchen mit absolutem Alkohol, Beseitigung etwaiger Stäubchen von den Auflageflächen mittels eines Pinsels, Vermeidung der Berührung mit der Hand und dergl. war zu beachten, um Störungen auszuschließen.

Die nachstehende Tabelle enthält für jedes Stäbchen die Dimensionen  $B$ ,  $D$ ,  $L$  in Millimetern, die Belastung in Grammen ( $S$  das Gewicht der Wagschale = 11,42), sodann die beobachteten Senkungen  $\sigma$  in Millimetern der Skala, die je einem wirklichen Senkungswert von 0,0006793 mm entsprechen. Jede angegebene Zahl ist das Mittel aus 3—4 Ablesungen bei einer bestimmten Anordnung, bezieht sich also auf eine vollständige Beobachtungsreihe; die nebeneinander stehenden Zahlen sind hintereinander bei umgekehrten Lagen der Stäbchen gewonnen. Weiter folgt die aus den  $\sigma$  berechnete Eindrückung  $\sigma_0$  der Schneiden und die mit ihrer Hilfe gewonnene effektive Biegung  $\eta$ .

Da alle Fehlerquellen dahin wirken, die Biegungen zu

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1886. Nr. 3; Wied. Ann. 31. p. 474. 1887.

groß erscheinen zu lassen, so ist bei allen zum Zweck der Berechnung von  $\eta$  nötigen Mittelwertbildungen aus zwei Resultaten dem kleineren das doppelte Gewicht beigelegt.

Endlich folgt der Dehnungsmodul  $E$ , nach Formel (2) berechnet, wobei Gramme und Millimeter als Einheiten benutzt sind. Am Schluß der auf eine Stäbchengattung bezüglichen Zahlen ist der Mittelwert aller  $E$  für die betreffende Gattung aufgeführt, daneben  $E = 1/E$  der Dehnungswiderstand.

Die Messungen waren am schwierigsten bei den Stäbchen der Gattungen II und V, wegen deren sehr geringen Längen; es ist ein glücklicher Umstand, daß den betreffenden Orientierungen bei Aragonit ein relativ kleiner Biegungswiderstand entspricht — so sind die für sie erhaltenen Zahlen nicht merklich unsicherer als die übrigen.

## Biegungen.

I. Nr. 1	$B = 4,99$	$D = 0,487_s$	$P = S + 40$
$L = 21,1$	$\sigma = 21,9 \quad 21,4$ $22,6_s \quad 22,4_s$	$L = 13,1$	$\sigma = 6,0 \quad 6,1$ $6,2 \quad 6,2$
	$\sigma_0 = 1,1$	$\eta = 20,8$	$E_1 = 6,7_r \cdot 10^{-8}$
Nr. 2	$B = 5,00$	$D = 0,481$	$P = S + 40$
$L = 21,1$	$\sigma = 21,9_s \quad 22,0_s$ $22,5 \quad 22,8$	$L = 13,1$	$\sigma = 6,0 \quad 6,3$ $6,2 \quad 6,2$
	$\sigma_0 = 1,1_s$	$\eta = 20,9_s$	$E_1 = 6,8_s \cdot 10^{-8}$
Nr. 3	$B = 4,92_s$	$D = 0,490$	$P = S + 40$ bzw. $S + 50$
$L = 17,6$	$\sigma = 12,9 \quad 13,3$ $\sigma = 0,8$	$L = 13,1$	$\sigma = 5,8 \quad 5,9$ $E_1 = 6,8_s \cdot 10^{-8}$
$L = 17,6$	$\sigma = 15,5 \quad 15,8$ $\sigma_0 = 1,0_s$	$L = 13,1$	$\sigma = 7,0 \quad 7,1$ $E_1 = 6,8_s \cdot 10^{-8}$
		$\eta = 14,5_s$	
Im Mittel $E_1 = 6,8_s \cdot 10^{-8}$		$E_1 = 14,6 \cdot 10^{-6}$	

Bei Berechnung dieser Mittelwerte sind die beiden auf Nr. 3 bezüglichen Beobachtungen nur als eine gerechnet.

II. Nr. 1	$B = 4,97_s$	$D = 0,490$	$P = S + 40$ bzw. $S + 50$
$L = 13,1$	$\sigma = 26,8 \quad 26,7$ $26,1_s \quad 26,7_s$	$L = 13,1$	$\sigma = 11,4 \quad 10,9$
	$\sigma_0 = 1,6_s$	$\eta = 24,8_s$	$E_2 = 12,9_s \cdot 10^{-8}$
$L = 13,1$	$\sigma = 31,0 \quad 31,6$ $\sigma_0 = 1,5$	$L = 13,1$	$\sigma = 12,6 \quad 12,9$ $E_2 = 12,9_r \cdot 10^{-8}$
		$\eta = 29,7$	
Nr. 2	$B = 4,97_s$	$D = 0,491$	$P = S + 50$
$L = 14,6$	$\sigma = 16,7 \quad 16,7$ $\sigma_0 = 1,5$	$\eta = 15,2$	$E_2 = 12,7_s \cdot 10^{-8}$



Nr. 3		$B = 5,13$	$D = 0,473$	$P = S + 50$
$L = 15,6$	$\sigma = 21,8$	22,1		
	$\sigma_0 = 1,5$		$\eta = 20,4$	$E_2 = 12,9_1 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel		$E_2 = 12,8_0 \cdot 10^{-8}$	$E_1 = 7,76 \cdot 10^8$	
III. Nr. 1		$B = 4,92$	$D = 0,488_5$	$P = S + 10$
$L = 28,1$	$\sigma = 37,7$	38,2	$L = 13,1$	$\sigma = 4,7_5$ 4,6 <sub>5</sub>
	$\sigma_0 = 0,9_5$		$\eta = 36,9_0$	$E_3 = 12,0_3$
Nr. 2		$B = 5,38$	$D = 0,473$	$P = S + 20$
$L = 24,1$	$\sigma = 34,9$	34,7	$L = 13,1$	$\sigma = 6,3$ 6,2
	$\sigma_0 = 0,8_0$		$\eta = 33,9_5$	$E_3 = 11,9_5$
Nr. 3		$B = 5,39$	$D = 0,474$	$P = S + 20$
$L = 24,1$	$\sigma = 34,7$	34,8		
	$\sigma_0 = 0,80$		$\eta = 33,9_5$	$E_3 = 12,0_5$
III'. Nr. 1		$B = 4,92$	$D = 0,490_5$	$P = S + 10$
$L = 28,1$	$\sigma = 36,9$	37,1	$L = 13,1$	$\sigma = 4,3$ 4,5
	$\sigma_0 = 0,7_5$		$\eta = 36,2_0$	$E_3 = 12,0_0$
r. 3		$B = 5,41$	$D = 0,474$	$P = S + 10$
$L = 33,1$	$\sigma = 59,9$	59,5	$L = 13,1$	$\sigma = 4,8$ 4,7
	$\sigma_0 = 1,1_5$		$\eta = 58,5$	$E_3 = 11,7_5$
Im Mittel		$E_3 = 11,9_7 \cdot 10^{-8}$	$E_2 = 8,8_5 \cdot 10^8$	
IV. Nr. 1		$B = 4,91$	$D = 0,487_5$	$P = S + 20$
$L = 26,1$	$\sigma = 40,6_5$	41,1 <sub>5</sub>	$L = 13,1$	$\sigma = 5,9_5$ 5,7 <sub>5</sub>
	$\sigma_0 = 0,70$		$\eta = 40,1_0$	$E_4 = 11,1_1 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2		$B = 4,91$	$D = 0,489$	$P = S + 30$
$L = 21,1$	$\sigma = 28,8$	28,8	$L = 13,1$	$\sigma = 7,6_5$ 7,5 <sub>5</sub>
	$\sigma_0 = 1,0_0$		$\eta = 27,8_0$	$E_4 = 11,1_4 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel		$E_4 = 11,1_3 \cdot 10^{-8}$	$E_3 = 8,9_1 \cdot 10^8$	
V. Nr. 1		$B = 4,96_5$	$D = 0,486_5$	$P = S + 40$ bzw. $S + 50$
$L = 18,1$	$\sigma = 30,0$	30,8	$L = 13,1$	$\sigma = 12,3$ 12,9
	$\sigma_0 = 1,6_0$		$\eta = 28,6_5$	$E_5 = 14,5_0 \cdot 10^{-8}$
$L = 18,1$	$\sigma = 37,2$	36,9	$L = 13,1$	$\sigma = 15,2$ 15,5
	36,6	35,6		15,2 14,6
	$\sigma_0 = 1,7_5$		$\eta = 34,5_5$	$E_5 = 14,7_5 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2		$B = 5,40$	$D = 0,476_5$	$P = S + 50$
$L = 17,1$	$\sigma = 29,3$	29,4	$L = 13,1$	$\sigma = 14,3$ 14,4
	$\sigma_0 = 2,0$		$\eta = 27,3_5$	$E_5 = 14,1_4 \cdot 10^{-8}$
Nr. 3		$B = 3,80$	$D = 0,474_5$	$P = S + 10$ bzw. $S + 20$
$L = 21,1$	$\sigma = 27,3$	27,8		
	$\sigma_0 = 0,9$		$\eta = 26,5_5$	$E_5 = 14,5_4 \cdot 10^{-8}$
$L = 21,1$	$\sigma = 40,1$	39,6	$L = 13,1$	$\sigma = 10,3$ 10,4
	$\sigma_0 = 1,1_0$		$\eta = 38,6_5$	$E_5 = 14,4_5 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel		$E_5 = 14,4_9 \cdot 10^{-8}$	$E_2 = 6,9_0 \cdot 10^8$	

VI. Nr. 1	$B = 4,90$	$D = 0,493$	$P = S + 20$
$L = 26,1$	$\sigma = 38,7_8 \ 38,3_8$	$L = 13,1$	$\sigma = 5,6_8 \ 5,6_8$
	$\sigma_0 = 1,0_8$	$\eta = 37,3_8$	$E_8 = 10,6_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2	$B = 4,89$	$D = 0,491_8$	$P = S + 20$
$L = 26,1$	$\sigma = 38,3_8 \ 39,2_8$	$L = 13,1$	$\sigma = 5,7_8 \ 5,7_8$
	$\sigma_0 = 1,0_8$	$\eta = 37,6_8$	$E_8 = 10,6_8 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel $E_8 = 10,6_8 \cdot 10^{-8}$		$E_8 = 9,3_8 \cdot 10^{-8}$	

Aus diesen Werten folgt gemäß (4)

$$(8) \quad \begin{cases} s_{11} = 6,8_4 \cdot 10^{-8}, & s_{22} = 12,8_9 \cdot 10^{-8}, & s_{33} = 11,9_7 \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} + 2s_{23} = 19,1_5 \cdot 10^{-8}, & s_{55} + 2s_{31} = 39,0_6 \cdot 10^{-8}, \\ s_{66} + 2s_{12} = 16,9_8 \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Mit Hilfe dieser Parameter berechnet sich das Gesetz des allgemeinen Dehnungsmoduls  $E$  nach Formel (1). Zu seiner Veranschaulichung sind in Fig. 1 die Hauptschnittkurven der

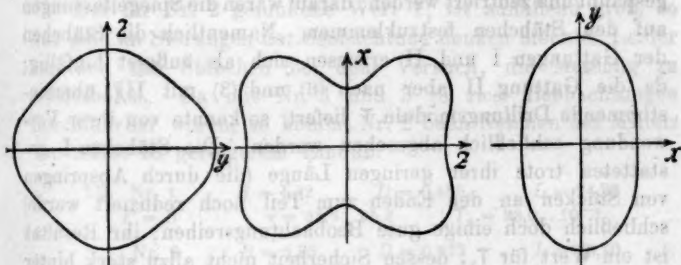


Fig. 1.

Oberfläche, die entstehen, wenn man  $E$  als Vektor vom Koordinatenanfang aufträgt, wiedergegeben. Die Koordinatenachsen  $X, Y, Z$  entsprechen dabei den Kristallachsen  $a, b, c$ .

Die Kurve in der  $YZ$ -Ebene zeigt Maxima von  $E$  in den Koordinatenachsen, Minima in Richtungen, die mit der  $\pm Y$ -Achse die Winkel von (rund)  $\pm 49^\circ 40'$  einschließen; die entsprechenden Minimalwerte von  $E$  sind etwa gleich  $10,9_6 \cdot 10^{-8}$ .

Die Kurve in der  $ZX$ -Ebene ergibt in der Richtung der Koordinatenachsen Minima für  $E$ ; die Maxima von der un-

1) Der abnorm große (wiederholt verifizierte) Wert war ersichtlich durch eine Unregelmäßigkeit in der Gestalt der einen Auflagefläche des Stäbchens nahe dessen Ende bedingt.

gefährten Größe  $14,8_1 \cdot 10^{-8}$  schließen mit der  $\pm Z$ -Achse die Winkel von etwa  $37^\circ 40'$  ein.

Die Kurve in der  $XY$ -Ebene ergibt ein Minimum für  $E$  in der  $X$ -, ein Maximum in der  $Y$ -Achse; dazwischen liegt *kein* Extremwert. Es sind dieselben drei Typen von Schnittkurven, die auch Baryt geliefert hat.<sup>1)</sup>

In den Mittellinien der Oktanten ( $\alpha = \pm 1/\sqrt{3}$ ,  $\beta = \pm 1/\sqrt{3}$ ,  $\gamma = \pm 1/\sqrt{3}$ ) besitzt  $E$  den Wert  $11,8_9 \cdot 10^{-8}$ , aus dem zu schließen ist, daß innerhalb der Oktanten absolute Maxima und Minima von  $E$  nicht liegen.

*Die Drillingsbeobachtungen.* Auch über die Methode der Drillingsbeobachtungen ist an anderer Stelle<sup>2)</sup> ausführlich berichtet worden. Die Versuche waren nicht ohne Schwierigkeit infolge der leichten Zerbrechlichkeit der Präparate. Die Kristallstäbchen von noch nicht 0,5 mm Dicke mußten eingespannt und zentriert werden; darauf waren die Spiegelfassungen auf den Stäbchen festzukleppen. Namentlich die Stäbchen der Gattungen I und II erwiesen sich als äußerst hinfällig; da die Gattung II aber nach (6) und (3) mit III übereinstimmende Drillingsmoduln  $T$  liefert, so konnte von ihrer Verwendung schließlich abgesehen werden. Die Stäbchen I gestatteten trotz ihrer geringen Länge (die durch Abspringen von Stücken an den Enden zum Teil noch reduziert wurde) schließlich doch einige gute Beobachtungsreihen; ihr Resultat ist ein Wert für  $T_1$ , dessen Sicherheit nicht allzu stark hinter denjenigen der leichter zu beobachtenden  $T_2$  und  $T_3$  zurücksteht.

In der folgenden Zusammenstellung bezeichnen  $B$ ,  $D$ ,  $L$  wie oben die Dimensionen des beobachteten Stäbchens;  $P$  ist das drillende Gewicht in Grammen,  $S$  das Gewicht der Schale dabei = 11,52. Die Zahlen  $r$  geben die Größen der beobachteten Drillungen in Millimetern der Skala, die 220 cm von der Drehachse entfernt war; je eine bezieht sich auf eine Drehung des rechten, eine auf eine Drehung des linken Stäbchenendes, während das andere festgehalten war, und bildet den Mittelwert aus 3—4 sehr genau übereinstimmenden

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1887. Nr. 19; Wied. Ann. 34. p. 981. 1888.

2) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 189. 1875.

Ablesungen. Bei diesen beiden Beobachtungen war der Hebelarm, an dem  $P$  wirkte, nicht genau gleich, und darauf beruht ein Teil der Abweichung der beiden Zahlen; der mittlere Wert des Hebels war 36,9 mm.

## Drillungen.

I. Nr. 1	$B = 4,99$	$D = 0,487_6$	$L = 11,24$
$P = S$	$\tau = 26,8_0$	$27,1_0$	$T_1 = 22,6_8 \cdot 10^{-8}$
$P = S + 5$	$\tau = 38,4_0$	$38,5_0$	$T_1 = 22,5_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2	$B = 5,00$	$D = 0,488$	$L = 14,25$
$P = S$	$\tau = 35,4_0$	$35,5_0$	$T_1 = 23,6_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 3	$B = 4,92_8$	$D = 0,490$	$L = 11,79$
$P = S$	$\tau = 28,8$		$T_1 = 23,0_4 \cdot 10^{-8}$
$P = S + 5$	$\tau = 41,4_8$	$41,0_8$	$T_1 = 22,9_4 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel	$T_1 = 22,9_8 \cdot 10^{-8}$		$T = 4,36 \cdot 10^6$

Der für Nr. 2 gefundene Wert  $T_1$  ist auffallend groß, so daß man an Störungen der Beobachtung denken möchte. Leider zerbrach das Stäbchen bei dem Versuch, die Messung zu wiederholen. Da mit Nr. 1 und 3 je *zwei* Beobachtungen durchführbar waren, so kommt Nr. 2 beim Nehmen des Mittels von selbst zu geringerem Einfluß.

III. Nr. 1	$B = 4,92$	$D = 0,488_8$	$L = 24,22$
$P = S$	$\tau = 95,6$	$95,3$	$T_3 = 38,0_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2	$B = 5,38$	$D = 0,473$	$L = 20,70$
$P = S$	$\tau = 81,7$	$82,6$	$T_3 = 38,3_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 3	$B = 5,39$	$D = 0,474$	$L = 19,24$
$P = S$	$\tau = 75,6$	$75,6$	$T_3 = 38,3_0 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel	$T_3 = 38,2_4 \cdot 10^{-8}$		$T = 2,61 \cdot 10^6$

III'. Nr. 1	$B = 4,92$	$D = 0,490_8$	$L = 23,12$
$P = S$	$\tau = 58,7$	$58,3$	$T_3' = 23,9_8 \cdot 10^{-8}$
$P = S + 5$	$\tau = 84,1$	$82,5$	$T_3' = 23,7_8 \cdot 10^{-8}$
Nr. 2	$B = 5,41$	$D = 0,475_8$	$L = 16,50$
$P = S$	$\tau = 41,3_8$	$40,8$	$T_3' = 23,8_8 \cdot 10^{-8}$
$P = S + 5$	$\tau = 58,5_8$	$58,2$	$T_3' = 23,6_4 \cdot 10^{-8}$
Im Mittel	$T_3' = 23,8_8 \cdot 10^{-8}$		$T_3' = 4,20 \cdot 10^6$

Da  $T_1$  mit  $T_{ab}$ ,  $T_3$  mit  $T_{ca}$ ,  $T_3'$  mit  $T_{cb}$  identisch ist, so ergeben die vorstehenden Zahlen unmittelbar auch  $s_{44}$ ,  $s_{55}$ ,  $s_{66}$ .

und die Kombination dieser Resultate mit denen der Biegungsbeobachtungen (8) liefern das folgende vollständige System von Elastizitätsmoduln des Aragonits

$$(9) \quad \begin{cases} s_{11} = 6,8_4 \cdot 10^{-8}, & s_{22} = 12,8_8 \cdot 10^{-8}, & s_{33} = 11,9_7 \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} = 23,8_2 \cdot 10^{-8}, & s_{55} = 38,2_4 \cdot 10^{-8}, & s_{66} = 22,9_6 \cdot 10^{-8}, \\ s_{23} = -2,3_3 \cdot 10^{-8}, & s_{31} = +0,4_3 \cdot 10^{-8}, & s_{12} = -2,9_8 \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Das positive Vorzeichen von  $s_{31}$  hat die Bedeutung, daß ein parallel der  $X$ - oder der  $Z$ -Achse geschnittener Zylinder sich bei einer Längsdehnung nach der Richtung der  $Z$ - oder  $X$ -Achse (quer) nicht kontrahiert, sondern *dilatiert*. Dies Resultat geht den bei Pyrit<sup>1)</sup> und Natriumchlorat<sup>2)</sup> gefundenen einigermaßen parallel; indessen sind *hier* die in den genannten Anordnungen nach der  $Y$ -Richtung stattfindenden *Kontraktionen* so bedeutend, daß der Gesamtquerschnitt bei Längsdehnung doch *verkleinert* wird.

Das allgemeine Gesetz (5) von  $T$  läßt sich, als *zwei* Richtungen enthaltend, nicht durch eine Oberfläche veranschaulichen; dies geht indessen bezüglich des Torsionsmoduls  $T^0$  für einen Kreiszylinder, der mit den Richtungskosinus der Zylinderachse durch die Formel verbunden ist:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} T^0 &= \alpha^2(s_{55} + s_{66}) + \beta^2(s_{66} + s_{44}) + \gamma^2(s_{44} + s_{55}) \\ &\quad + 4\beta^2\gamma^2(s_{22} + s_{33} - s_{44} - 2s_{23}) \\ &\quad + 4\gamma^2\alpha^2(s_{33} + s_{11} - s_{55} - 2s_{31}) \\ &\quad + 4\alpha^2\beta^2(s_{11} + s_{23} - s_{66} - 2s_{12}). \end{aligned} \right.$$

Nach den obigen Zahlenwerten nimmt dieselbe die Form an:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} T^0 &= 61,2 \cdot \alpha^2 + 46,8 \cdot \beta^2 + 62,0 \gamma^2 \\ &\quad + 22,8 \beta^2 \gamma^2 - 81,1 \cdot \gamma^2 \alpha^2 + 11,0 \alpha^2 \beta^2, \end{aligned} \right.$$

oder auch mit (1) konform:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} T^0 &= 61,2 \alpha^4 + 46,8 \beta^4 + 62,0 \gamma^4 \\ &\quad + 131,7 \beta^2 \gamma^2 + 42,1 \gamma^2 \alpha^2 + 119,0 \alpha^2 \beta^2. \end{aligned} \right.$$

Die Schnittkurven der  $T^0$ -Oberfläche mit den Koordinaten-

1) W. Voigt, Wied. Ann. 35. p. 649. 1893.

2) W. Voigt, l. c. 49. p. 719. 1893.

ebenen sind in Fig. 2 dargestellt; der Maßstab ist  $1/5$  desjenigen von Fig. 1.

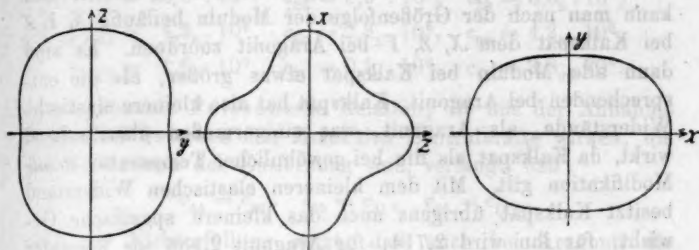


Fig. 2.

*Einige Folgerungen.* Bei allseitig gleichem Druck  $p = 1$  g pro  $\text{mm}^2$  kontrahieren sich die Längeneinheiten parallel den Koordinatenachsen um

$$(13) \quad \begin{cases} A_1 = s_{11} + s_{12} + s_{13}, & A_2 = s_{21} + s_{22} + s_{23}, \\ A_3 = s_{31} + s_{32} + s_{33}; \end{cases}$$

die Volumeneinheit verkleinert sich um

$$(14) \quad M = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{23} + s_{31} + s_{12}).$$

Bei Aragonit ist

$$(15) \quad \begin{cases} A_1 = 4,2_8 \cdot 10^{-8}, & A_2 = 7,5_8 \cdot 10^{-8}, & A_3 = 10,0_8 \cdot 10^{-8}, \\ M = 21,9_3 \cdot 10^{-8}; \end{cases}$$

die Unterschiede der  $A_n$  sind sehr bedeutend, demgemäß werden sich auch die Winkel eines Aragonitkristalles bei allseitig gleichem Druck erheblich ändern.

Die Modulwerte des Aragonits lassen sich mit denen des Kalkspats<sup>1)</sup> nicht direkt vergleichen, da beide Kristalle verschiedenen Systemen angehören; immerhin ist eine Zusammenstellung der oben gegebenen Zahlen mit den für Kalkspat gültigen nicht ganz ohne Interesse. Ich fand für Kalkspat

$$\begin{aligned} s_{11} &= 11,14 \cdot 10^{-8} = s_{22}, & s_{33} &= 17,13 \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} &= 39,52 \cdot 10^{-8} = s_{55}, & s_{66} &= 2(s_{11} - s_{12}) = 49,62 \cdot 10^{-8}, \\ s_{23} &= -4,24 \cdot 10^{-8} = s_{31}, & s_{12} &= -3,67 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1889, Nr. 19; Wied. Ann. 39, p. 412. 1890.



Natürlich ist es zunächst willkürlich, irgendwelche Koordinatenachsen beider Körper in Beziehung zueinander zu setzen; doch kann man nach der Größenfolge der Moduln beiläufig  $X, Y, Z$  bei Kalkspat dem  $X, Z, Y$  bei Aragonit zuordnen. Es sind dann alle Moduln bei Kalkspat etwas größer, als die entsprechenden bei Aragonit; Kalkspat hat also kleinere elastische Widerstände, als Aragonit, was einigermaßen überraschend wirkt, da Kalkspat als die bei gewöhnlicher Temperatur *stabile* Modifikation gilt. Mit dem kleineren elastischen Widerstand besitzt Kalkspat übrigens auch das kleinere spezifische Gewicht; für ihn wird 2,714, für Aragonit 2,936 als normaler Wert betrachtet. Auch die Härte ist bei Aragonit etwas größer als bei Kalkspat.

Eine theoretische Verwertung der Modulzahlen beider Kristalle setzt vor allen Dingen die Kenntnis des physikalischen Zusammenhanges der Richtungen in beiden Kristallen voraus, bzw. — was auf dasselbe hinauskommt — diejenige des Mechanismus der Umwandlung der einen Modifikation in die andere, — ähnlich wie man die geometrischen Verhältnisse bei den Schiebungen nach Gleitflächen kennt. Vorläufig weiß man darüber, soweit mir bekannt, nichts. Daß sich aber, wie oben beiläufig angenommen ist, in Wirklichkeit die Koordinatenachsen in beiden Kristallen einander physikalisch entsprechen, darf als ausgeschlossen betrachtet werden. Der nächstliegende Zusammenhang, auf den die Gegenüberstellung eines rhombischen und eines rhomboedrischen Raumgitters hinweist, ist offenbar der, daß die Kanten des einen zu Kanten des anderen werden.

Für die *Elastizitätskonstanten* eines rhombischen Kristalles gelten folgende Formeln, wobei

$$\begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{vmatrix} = \sigma$$

gesetzt ist:

$$(16) \begin{cases} c_{11} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{22} & s_{23} \\ s_{32} & s_{33} \end{vmatrix}, & c_{22} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{33} & s_{31} \\ s_{13} & s_{11} \end{vmatrix}, & c_{33} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{vmatrix}, \\ c_{23} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{31} & s_{33} \\ s_{11} & s_{13} \end{vmatrix}, & c_{31} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{12} & s_{13} \\ s_{22} & s_{23} \end{vmatrix}, & c_{12} = \frac{1}{\sigma} \begin{vmatrix} s_{23} & s_{31} \\ s_{33} & s_{11} \end{vmatrix}, \\ c_{44} = 1/s_{44}, & c_{55} = 1/s_{55}, & c_{66} = 1/s_{66}. \end{cases}$$

Hieraus folgen für Aragonit die folgenden Konstantenwerte

$$(17) \begin{cases} c_{11} = 16,3 \cdot 10^6, & c_{22} = 8,9 \cdot 10^6, & c_{33} = 8,6_5 \cdot 10^6, \\ c_{44} = 4,3_6 \cdot 10^6, & c_{55} = 2,6_1 \cdot 10^6, & c_{66} = 4,2_0 \cdot 10^6, \\ c_{23} = 1,6_0 \cdot 10^6, & c_{31} = 0,1_7 \cdot 10^6, & c_{12} = 3,8_0 \cdot 10^6. \end{cases}$$

Die sogenannte Poissonsche Relation, die aus der Annahme fließt, daß zwischen den Molekülen Zentralkräfte wirken, die nur Funktionen der Entfernung sind, verlangt, daß

$$c_{44} = c_{23}, \quad c_{55} = c_{31}, \quad c_{66} = c_{12}$$

ist; ihre Nichterfüllung zeigt, daß auch bei Aragonit die Moleküle stark *polare* Kräfte aufeinander ausüben.

Alle  $c_{23}$ ,  $c_{31}$ ,  $c_{12}$  sind positiv, trotz des positiven  $s_{31}$ ; das elastische Verhalten des Aragonits erscheint also als völlig normal, wenn schon die außerordentliche Kleinheit von  $c_{31}$  auffallend ist. —

Einige weitere Resultate ergeben sich aus der Kombination der vorstehenden Konstantenwerte mit den von Fizeau für Aragonit erhaltenen Größen der thermischen Dilatationskoeffizienten parallel den Hauptachsen, welche bei 20° C. lauten

$$\alpha_1 = 10,0 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_2 = 16,4 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_3 = 34,0 \cdot 10^{-6}.$$

Aus ihnen bestimmen sich nämlich die Drucke  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ , welche auf 1 mm<sup>2</sup> normal zu den Hauptachsen normal ausgeübt werden müssen, um die bei einer Temperatursteigerung um 1° C. eintretenden Dilatationen aufzuheben, gemäß den Formeln

$$\begin{aligned} q_1 &= \alpha_1 c_{11} + \alpha_2 c_{12} + \alpha_3 c_{13}, & q_2 &= \alpha_1 c_{21} + \alpha_2 c_{22} + \alpha_3 c_{23}, \\ q_3 &= \alpha_1 c_{31} + \alpha_2 c_{32} + \alpha_3 c_{33}. \end{aligned}$$

Die Berechnung liefert für Aragonit

$$q_1 = 231, \quad q_2 = 239, \quad q_3 = 222 \text{ g. pro mm}^2,$$

d. h. also bzw. 23,1, 23,9 und 22,2 Atm. Die Zahlen liegen den für Topas geltenden sehr nahe und übersteigen weit die Kalkspat zugehörigen  $q_1 = q_2 = 20$ ,  $q_3 = 163$ . Sehr bemerkenswert ist, daß sie (im Gegensatz zu dem bei Kalkspat geltenden) sich sehr wenig voneinander unterscheiden; es läßt sich also bei Aragonit die thermische Deformation sehr vollständig durch einen allseitig gleichen Druck kompensieren.

Schließlich sei noch daran erinnert, daß die vorstehenden Zahlen auch die adiabatischen Elastizitätskonstanten  $\gamma_{hk}$  und -moduln  $\sigma_{hk}$  zu berechnen gestatten; für diese gilt nämlich, wenn  $\Theta$  die absolute Temperatur,  $A$  das mechanische Wärmeäquivalent,  $\varepsilon$  die Dichte,  $c$  die (gewöhnliche) spezifische Wärme des Kristalles bedeutet,

$$\gamma_{hk} = c_{hk} + \frac{q_h q_k \Theta}{A \varepsilon c}, \quad \sigma_{hk} = s_{hk} - \frac{a_h a_k \Theta}{A \varepsilon c}.$$

Zugleich bestimmt sich die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstanten Spannungen und bei konstanten Deformationen zu

$$c_p - c_d = \frac{\Theta}{A \varepsilon} \sum q_h a_h.$$

Die Angabe der für Aragonit hieraus folgenden Zahlen mag indessen unterbleiben.

Göttingen, im März 1907.

(Eingegangen 30. September 1907.)

**6. Über die absolute Intensitätsverteilung  
im kontinuierlichen Grund der Alkalimetall-  
spektren, über die Strahlung der Hefnerlampe  
und des Osmtums;  
von F. Leder.**

(Auszug aus der gleichnamigen Kieler Dissertation.<sup>1)</sup>)

Schon Kirchhoff und Bunsen<sup>2)</sup> haben bemerkt, daß die Spektren der Alkalien außer den hellen Linien auch kontinuierliches Licht von oft nicht unbeträchtlicher Helligkeit aufweisen; doch hat das größere Interesse an den Linien lange Zeit die genauere Untersuchung dieses Lichtes zurückgehalten. Hr. Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> stellt zuerst sorgfältig in Zeichnung und Beschreibung die Helligkeitsverteilung in den Bunsenflammspektren von K-, Rb- und Cs-Salzen dar, wie sie direkt dem Auge erscheinen. Hr. Gouy<sup>4)</sup> vergleicht später photometrisch die kontinuierliche Helligkeitsverteilung in den Spektren einer Kochsalzflamme und einer leuchtenden Gasflamme. Weit ins Ultraviolett reichende photographische Darstellungen der Bunsenflammspektren der Alkalimetalle, die allerdings durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Plattensorten wesentlich modifiziert sind, finden sich bei Eder und Valenta<sup>5)</sup> und Konen und Hagenbach.<sup>6)</sup>

Das gesamte kontinuierliche Spektrum der Alkalimetalle ist nach diesen Beobachtungen, wie schon von Gouy hervorgehoben wird, aufzufassen als eine Übereinanderlagerung zweier

1) Der philosophischen Fakultät vorgelegt am 2. August 1907.

2) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Pogg. Ann. 110. p. 161. 1860 und 113. p. 337. 1861.

3) Lecoq de Boisbaudran, „Spectres Lumineux“. Paris 1874.

4) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) 18. p. 1. 1879.

5) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. Wien 1904. Im Kommissionsverlag bei Knapp, Halle a. S.

6) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionszentren der meisten Elemente. G. Fischer, Jena 1905. Tafel I u. II.

verschiedener Teile, der spektralen Höfe der Hauptserienlinien und eines mit diesen Höfen und Linien in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehenden Restes des kontinuierlichen Spektrums, das speziell als kontinuierlicher Grund bezeichnet werden soll. Daß auch dieser zusammen mit den Spektrallinien als charakteristisch für das betreffende Metall anzusehen ist, wird durch diese Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, wenn sie auch keinen endgültigen Beweis hierfür geben.

Als Resultat besonderer hierauf bezüglicher Beobachtungen von Hrn. Lenard<sup>1)</sup> findet sich, daß jedem Metall eine besondere Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes entspricht, die von der Säure des eingeführten Salzes selbst unabhängig und ebensowenig einem gemeinsamen Bestandteil aller Salzflammen zuzuschreiben ist. Die weitere Tatsache, daß das Auftreten des kontinuierlichen Grundes an dieselben Flammteile gebunden ist, wie dasjenige der Nebenserien, und daß bei denjenigen Alkalien — Rb und Cs —, welchen ein verstärktes Auftreten der Nebenserienlinien im inneren Flammenmantel eigen ist, auch verstärktes Auftreten des Grundes daselbst konstatiert wird, deutet auf einen inneren Zusammenhang zwischen den beiden genannten Emissionen hin. Es wird dies noch besonders wahrscheinlich gemacht durch Beobachtungen elektrischer Art, welche für beide — Grund und Nebenserien — die gleichen Emissionszentren — nämlich positiv geladene Metallatome — nachweisen. Dies gestattet, zusammen mit der spektralen Verteilung des Grundes bei allen fünf Alkalien, den Grund als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien aufzufassen.

Diesen Zusammenhang möglichst genau quantitativ zu prüfen durch photometrische Ausmessung des Intensitätsverlaufes des kontinuierlichen Grundes im gesamten sichtbaren Spektrum und besonders in der Umgebung der Nebenserienlinien, war die Absicht der vorliegenden Arbeit. Der Zusammenhang findet sich, soweit im sichtbaren Gebiet zu urteilen ist, bestätigt. Die Arbeit behält jedoch auch un-

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 9. p. 642. 1902; 11. p. 649. 1903; 17. p. 197. 1905. (Im weiteren als l. c. 02. bzw. 03 ... 05 zitiert.)

abhängig hiervon ihren Wert als erste quantitative Durchmessung der genannten Spektren.

Daneben ließ die notwendig gewordene Vergleichung der Strahlung einer aus praktischen Gründen als erstes Vergleichslicht für die Ausmessung des Grundes benutzten Osmiumlampe mit der Strahlung des schwarzen Körpers einige neue Kenntnis über die Strahlung des Osmiums im allgemeinen gewinnen.

Besondere, an der Hefnerlampe ausgeführte photometrische Strahlungsmessungen schließlich lieferten eine gute Bestätigung der von K. Ångström gemachten Angaben.

#### Methoden der Untersuchung.

Zur Ausmessung der spektralen Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes diente ein von Hilger (London) nach dem von Hüfner<sup>1)</sup> angegebenen Prinzip gebautes Spektrophotometer. Als erstes Vergleichslicht wurde eine mit konstant gehaltener Spannung von 36 Volt brennende Osmiumlampe benutzt, deren Strahlung mit Hilfe eines die eine Spalthälfte bedeckenden totalreflektierenden Prismas in den Apparat gespiegelt wurde. Die Intensität dieses durch ein vor dem Spalt befindliches Nicolsches Prisma polarisierten Lichtes war durch ein zweites im Beobachtungsfernrohr angebrachtes drehbares Polarisationsprisma in beliebiger, genau meßbarer Weise veränderlich. Die spektrale Zerlegung geschah durch ein vierseitiges Hilgersches Prisma, das durch Drehung um eine Vertikalachse mit Hilfe einer Mikrometerschraube mit Trommelteilung jede beliebige, an der geeichten Teilung direkt ablesbare Wellenlänge unter dem Minimum der Ablenkung in einen Okularspalt des Beobachtungsfernrohrs einzustellen gestattete. Die Dispersion des Prismas ließ die *D*-Linien noch deutlich getrennt erscheinen.

Untersucht wurde der kontinuierliche Grund der leuchtenden Dämpfe des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, die durch Einführung geeigneter Salze dieser Metalle in die Bunsenflamme erhalten wurden. Zur Erreichung möglicher Intensität des Grundes wurden die Salze in ein oder zwei

1) Hüfner, Zeitschr. f. physik. Chemie 3. p. 562. 1889.



länglichen Platinschiffchen von der breiten Seite her in den äußeren Flammenmantel gebracht, der durch einen auf den Brenner aufgesteckten Aufsatz mit spaltförmiger, 44 mm langen und 2,5 mm weiten Öffnung flach geformt war und mit seiner Längsrichtung in der Achse des Kollimatorrohres stand.<sup>1)</sup> Durch den unmittelbar vor dem Spalt befindlichen Hufnerschen Glaskörper wurde es ermöglicht, daß beide Spektren mit scharfer Kante ohne dunkle Trennungslinie aneinanderstießen und der Vergleichung ihrer beiden Intensitäten daher keinerlei Schwierigkeit entgegenstand.

Die Genauigkeit dieser Intensitätsvergleichung hängt von der Erfüllung der Forderung ab, daß einerseits einer kleinen Winkeländerung des analysierenden Prismas eine relativ möglichst kleine Intensitätsänderung entspreche, daß andererseits aber auch diese kleine Winkel- bzw. Intensitätsänderung vom Auge möglichst deutlich wahrgenommen werde. Das erstere ist bei sehr kleinen, das andere bei sehr großen Winkeln der Fall — die Winkel immer von der Parallelstellung beider Nicols aus gerechnet —, während bei mittleren Winkellagen beiden Forderungen gleich gut genügt wird, und die Meßgenauigkeit hier infolgedessen ein Optimum hat.

Zur Erreichung derartiger Winkellagen im ganzen Gebiet des auszumessenden Spektrums wurde das Vergleichslicht durch rotierende Sektoren in passender und zugleich meßbarer Weise, wo nötig, geschwächt.

Eine weitere Bedingung für genaue Messung war die Konstanz der Lichtquellen. Für die Osmiumlampe war diese durch Spannungskontrolle leicht zu erreichen. Bei den salzhaltigen Flammen dagegen mußte das Meßergebnis durch geeignete Beobachtungsweise von der unvermeidlichen zeitlichen Intensitätsabnahme der Metalldampfemission infolge der allmählichen Verdampfung des Salzes unabhängig gemacht werden.

Es wurden zunächst mit einer ersten Beschickung der Platinschiffchen etwa drei herausgewählte Spektralstellen (Fig. 1) *a, b, c* der Reihe nach mehrmals hin und zurück photometriert und dann unter Zugrundelegung eines Intensitätswertes — etwa *a* — die anderen Intensitäten mit Hilfe der Mittelwerte ihrer Ver-

1) Das Licht der glühenden Schiffchen war natürlich abgeblendet.

hältniszahlen angeschlossen. Darauf wurde mit einer zweiten Beschickung eine der soeben gewählten Spektralstellen — etwa  $c$  — zusammen mit einigen neu herausgesuchten —  $d$  und  $e$  — in gleicher Weise kombiniert und durch Benutzung des Verhältnisses der beiden für  $c$  gefundenen Intensitätswerte an die erste Gruppe angeschlossen. Durch diese Beobachtungsweise, für welche die Dissertation nähere Beispiele gibt, war die gesamte relative Intensitätsverteilung des kon-

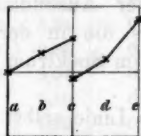


Fig. 1.



Fig. 2.

tinuierlichen Grundes, unabhängig von etwaigen Variationen der Flammenhelligkeit, zu gewinnen.

Infolge großer Häufung der notwendigen Anschlüsse konnte dabei allerdings die Lage der entfernteren Teile ungenau werden. Es wurden deshalb in einer zweiten unabhängigen Versuchsreihe mehrere der vorher indirekt angeschlossen, entfernter liegenden Spektralstellen 1, 2, 3 (Fig. 2) durch direkten photometrischen Vergleich mit einem geeignet gewählten Fixpunkte, etwa  $A$ , verbunden. Die Abschwächung des Vergleichslichtes durch Sektoren konnte bei den einzelnen Versuchsreihen und auch für Punkte innerhalb derselben Reihe eine verschiedene sein; sie ließ sich immer durch Benutzung des bekannten Sektorenverhältnisses in Rechnung ziehen.

Für jedes der untersuchten Alkalimetalle wurde in der soeben beschriebenen Weise eine größere Zahl unabhängiger Versuchsreihen ausgeführt und die so für jede Spektralstelle gewonnenen Einzelwerte der Intensität mit Benutzung ihrer in der üblichen Weise berechneten Gewichte zu einem Mittelwert vereinigt. Das Kontinuum aller dieser Mittelwerte stellt dann den endgültigen relativen Intensitätsverlauf im ausgemessenen Spektrum dar, die Intensitäten zunächst immer bezogen auf die Helligkeitsverteilung im Spektrum der benutzten Vergleichslampe. In der Kolumne  $\frac{J_{\text{Alkali}}}{J_{\text{Osmium}}}$  der folgen-

den Tab. 1 Na bis Tab. 4 Cs sind diese relativen Werte verzeichnet.

Mit Berücksichtigung der im folgenden mitzuteilenden absoluten Helligkeitsverteilung im Spektrum dieser Vergleichslampe lassen sich schließlich alle relativen Angaben für die kontinuierlichen Gründe in absolutem Maße ausdrücken.

Dem in der Einleitung Erwähnten entsprechend waren für die photometrische Ausmessung neben dem allgemeinen Verlauf der Helligkeitsverteilung und der Ausbildung der Höfe um die Hauptserienlinien besonders die in der Nähe der Nebenserienlinien und ihrer Grenze<sup>1)</sup> im Spektrum liegenden Gebiete von Interesse.

Es mußte vermieden werden, in eine Linie selbst hinein zu messen [wie es zuweilen den Anschein hat, da bei der gewählten Verkleinerung die Metalllinien zu breit gezeichnet sind], weil nicht vorauszusehen war, in welcher Weise ihre Intensität sich im Verhältnis zu der des Grundes mit der Helligkeit der Flamme ändere. Um aber eine eventuelle Hofbildung der Nebenserienlinien aufzufinden, mußte möglichst in ihrer unmittelbaren Nähe und mit tunlichst engem, nur etwa  $1-3\mu$  — je nach der Dispersion und Helligkeit — ausblendenden Okularspalt gemessen werden.

#### Absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren.

Das Ergebnis aller Messungen sei für jedes der untersuchten Alkalien im folgenden getrennt verzeichnet.

##### a) Natrium.

Als Salz wurde das Bromid verwendet, das leicht flüchtig und sehr rein von fremden Beimengungen ist.<sup>2)</sup> Die Helligkeit des erhaltenen Spektrums war sehr befriedigend, so daß die gelbe Gruppe bei  $\lambda = 589\mu$  deutlich als eine unscharfe Linie zu erkennen war. Dieselbe scheint in der Natriumflamme des Bunsenbrenners bisher noch nicht bemerkt worden zu sein; in der Leuchtgas-Sauerstofflampe ist sie durch Konen und Hagenbach photographiert worden.

1) Nach den Angaben von H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2. p. 520 ff. 1902.

2) P. Lenard, l. c. 05. p. 202.

Tabelle 1. Na.

$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz. Genauig- keit	$J_{Na} + J_{Bunsenf.}$ $J_{Osmium}$	$J_{Bunsenf.}$ $J_{Osmium}$	$\frac{J_{Na}}{J_{Os}}$	$J_{Os}$ abs.	$J_{Na}$ abs.
650	2,88	0,006403	—	0,006403	935,0	5,99
640	0,71	0,007311	—	0,007311	857,5	6,27
630	1,27	0,009562	—	0,009562	792,4	7,58
620	1,42	0,013911	—	0,013911	728,0	10,13
610	0,75	0,022361	—	0,022361	665,2	14,87
592,8	5,91	0,141761	—	0,141761	563,4	79,87
587,8	2,36	0,120400	—	0,120400	534,7	64,38
585,8	3,04	0,074102	—	0,074102	523,5	38,79
580	1,10	0,033090	—	0,033090	492,0	16,28
573	1,03	0,019446	—	0,019446	454,6	8,84
571,5	1,42	0,019612	—	0,019612	447,2	8,77
570	1,69	0,017399	—	0,017399	437,5	7,61
565	1,02	0,015859	—	0,015859	414,0	6,57
563	1,83	0,014379	—	0,014379	403,8	5,81
560	2,09	0,012695	—	0,012695	388,0	4,93
558	1,14	0,012266	—	0,012266	379,2	4,65
556	2,15	0,012244	—	0,012244	369,0	4,52
555	1,12	0,011812	—	0,011812	364,5	4,31
554	1,73	0,012315	—	0,012315	359,5	4,42
551	1,70	0,012575	—	0,012575	345,0	4,34
550	1,35	0,011459	—	0,011459	339,8	3,89
549	1,83	0,011427	—	0,011427	335,4	3,83
546	2,20	0,011179	—	0,011179	321,4	3,59
540	1,65	0,010627	0,000005	0,010622	297,0	3,16
530	1,83	0,009317	0,000040	0,009277	259,0	2,40
520	2,71	0,009528	0,000120	0,009408	224,3	2,11
508	2,19	0,010836	0,000325	0,010011	189,0	1,89
500	2,28	0,011604	0,000503	0,011101	167,1	1,86
485	2,41	0,016817	0,000925	0,015892	128,8	2,05
(480)	5,29	0,015182	0,001060	0,014122	118,3	(1,67)
470	1,95	0,023593	0,001360	0,022233	98,5	2,19

Der ermittelte absolute Intensitätsverlauf ist in der Tab. 1 zahlenmäßig gegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt; die letztere enthält gleichzeitig sämtliche im betrachteten Gebiet bekannten Metalllinien nach den Angaben von Saunders.<sup>1)</sup>

1) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 20. p. 183. 1904.

Die der reinen Bunsenflamme angehörige Intensitätsverteilung, wie sie die Kolumne 4  $\left(\frac{J_{\text{Bunsen}}}{J_{\text{Osmium}}}\right)$  der Tab. 1 enthält, war in Abzug zu bringen.

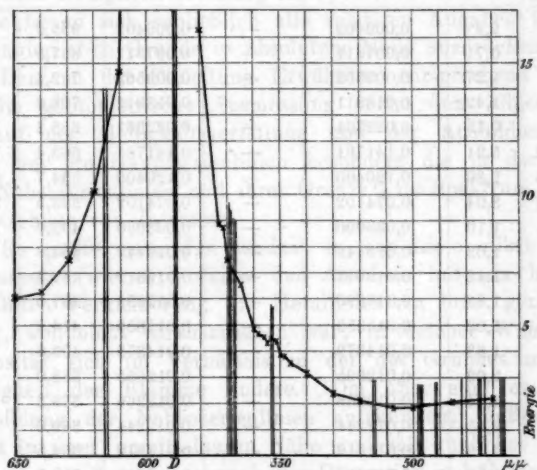


Fig. 3. Natrium.

Im Spektrum des Natriums ist der Hof der *D*-Linien bei weitem vorherrschend, wie bereits bei Hrn. Lenard<sup>1)</sup> hervorgehoben. Nach der Seite des Grün zu ist der Intensitätsabfall desselben so stark, daß eine Hofbildung bei der sichtbaren Nebenseriengruppe 568 für das Auge hierdurch offenbar verdeckt worden ist. Eine solche Hofbildung ist deutlich merkbar bei dem Linienpaar 553, und auch der merkliche Anstieg des Grundes nach dem Gebiet großer Häufung der Nebenserienlinien gegen die Grenze derselben zu weist auf einen deutlichen Zusammenhang zwischen Grund und Nebenserien hin, da der Anstieg jedenfalls nicht einer schon hier merklichen Hofbildung des zweiten Hauptlinienpaares bei 330  $\mu\mu$  zugeschrieben werden kann.

Die beobachtete unsymmetrische Ausbildung des Hofes

1) P. Lenard, l. c. 05. p. 209 und p. 211.

der *D*-Linien würde der schon von H. Ebert<sup>1)</sup> konstatierten unsymmetrischen Verbreiterung der *D*<sub>1</sub>-Linie nach Rot hin entsprechen.

## b) Kalium.

Zur Verwendung kam das sehr flüchtige und reine Jodid. Zu sehen waren im Spektrum außer den roten und violetten Hauptserienlinien die gelbe Gruppe bei 580  $\mu\mu$ , die nächste grüne Gruppe 534 und zuweilen diejenige bei 510  $\mu\mu$ ; ferner trat stets das rote Band bei 692 auf. Alle diese Linien sind auch von Lecoq in der Bunsenflamme direkt gesehen und von Eder und Valenta photographiert<sup>2)</sup> worden, während Konen und Hagenbach nur die Hauptserienlinien gesehen zu haben scheinen.<sup>3)</sup>

Als deutliche Verunreinigung traten nur die Natriumlinien auf, deren Einfluß auf den kontinuierlichen Grund merkbar ist. Den Verlauf des letzteren im absoluten Maße gibt die nachstehende Tab. 2 und Fig. 4.

Tabelle 2. K.

$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_K}{J_{O_2}}$	$J_K$ abs.	$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_K}{J_{O_2}}$	$J_K$ abs.
630	4,7	0,00853	6,76	536,5	1,4	0,02270	6,45
620	2,7	0,00965	7,03	531	1,5	0,02322	6,11
610	1,5	0,01171	7,79	530	1,6	0,02260	5,85
600	2,2	0,01301	7,87	529	1,8	0,02265	5,78
597	1,5	0,01745	9,28	528	1,9	0,02197	5,47
585,5	1,6	0,01333	6,95	520	2,4	0,02298	5,15
584	1,6	0,01312	6,73	505	4,0	0,02802	5,04
576	2,3	0,01558	7,32	500	2,8	0,03152	5,27
574	0,6	0,01554	6,67	491	3,8	0,03949	5,62
572	1,5	0,01548	6,94	480	2,5	0,06343	7,50
570	2,6	0,01614	7,06	470	3,7	0,08338	8,21
560	1,4	0,01637	6,87	460	3,7	0,11801	9,51
550	1,3	0,02072	7,04	450	2,6	0,15170	10,08
540	1,4	0,02110	6,27	440	3,7	0,20058	10,85
538	1,5	0,02173	6,37	430	3,0	0,26089	11,73

1) H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 72 ff. 1888; vgl. auch H. Kayser, l. c. II. p. 298.

2) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c. p. 90.

3) A. Hagenbach u. H. Konen, l. c. p. 16.



Der der photometrischen Ausmessung gut zugängliche Teil des kontinuierlichen Grundes enthält keine Hauptserienlinien des Kaliums, und es war deshalb hier die Ausmessung der Umgebung der Nebenserienlinien besonders vorteilhaft. Es macht sich zunächst auch hier ein schwacher Hof der als Verunreinigung auftretenden *D*-Linien des Natriums und ein deutlicher Einfluß der Nebenseriengruppe  $\lambda = 568$  des Natriums auf die Intensität des Grundes, der, wie beim Natrium schon erwähnt, dort, weil offenbar verdeckt, nicht beobachtet wurde, merkbar, obwohl die Liniengruppe selbst hier nicht direkt zu sehen ist.

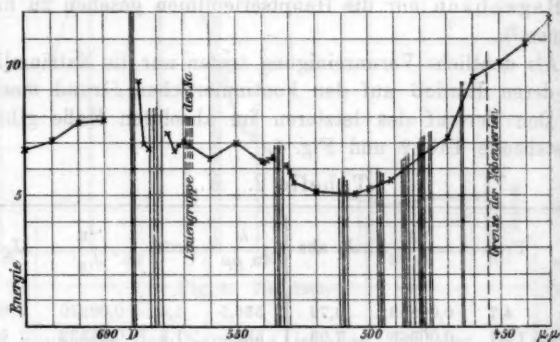


Fig. 4. Kalium.

Der Zusammenhang der Nebenserienlinien des Kaliums mit dessen kontinuierlichem Grund geht hier deutlich hervor aus den Messungen in der Umgebung der Liniengruppen bei  $\lambda = 580$  und  $535$ . Der starke Anstieg der Intensität gegen das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektrums ist offenbar ebenfalls dem Einfluß der gegen die Grenze der Nebenserien sich häufenden Linien zuzuschreiben, während der weitere Anstieg als Anfang einer Hofbildung der violetten Hauptlinien bei  $404 \mu\mu$  aufzufassen ist, der beispielsweise in den Photographien von Eder und Valenta deutlich auftritt.

#### c) Rubidium.

Am geeignetsten erwies sich das Fluorid, welches von Merck in Darmstadt in hervorragender Reinheit geliefert wurde;

als Verunreinigung zeigten sich nur die *D*-Linien und, wenn auch nicht besonders stark, so doch deutlich merkbar,  $I_{n=5}$  des Cäsiums bei  $\lambda = 672$ .

An Linien des Rubidiums wurden gesehen:  $\lambda = 795$ ; 780; 775\*; 762\*; 630; 621; 616; 607; 572; 565; 558\*; 543, teilweise mehr, als von Lecoq beobachtet, was auf gute Helligkeit des Spektrums schließen läßt. Die mit \* bezeichneten scheinen von anderen Beobachtern in der Bunsenflamme noch nicht gesehen worden zu sein. Tab. 3 und Fig. 5 geben wieder den Verlauf des Rubidiumgrundes.

Tabelle 3. Rb.

$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_{Rb}}{J_{Os}}$	$J_{Rb}$	$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_{Rb}}{J_{Os}}$	$J_{Rb}$
651,1	3,8	0,005309	4,95	550	1,0	0,019705	6,70
641	2,2	0,005761	4,95	529	1,4	0,027654	7,05
626,7	1,9	0,007171	5,49	510,5	2,1	0,035540	6,91
611,5	1,8	0,008951	6,29	500	2,5	0,044193	7,39
606	1,3	0,007934	5,08	480	1,8	0,065793	7,78
603,5	1,6	0,009252	5,77	475	1,6	0,075490	8,14
601,8	1,8	0,009617	5,92	470	2,6	0,083156	8,19
578	2,3	0,013920	6,70	465	2,4	0,10046	8,94
576	3,2	0,014167	6,65	460	3,5	0,11252	9,08
574	3,9	0,017574	8,07	450	2,5	0,17179	11,41
570,4	1,8	0,015345	6,77	440	3,6	0,20118	11,04
568,8	1,7	0,015424	6,69	430	7,2	0,25087	11,28
566,9	1,8	0,018051	7,62	423,7	3,1	0,37041	14,89
557,7	1,7	0,016893	6,38	418,2	5,1	0,45700	16,45
556,6	1,3	0,017287	6,43				

Die Intensität des kontinuierlichen Grundes steigt hier ständig von Rot nach dem violetten Ende zu. Der Anstieg von 650 bis 610 ist jedenfalls auf die kräftigen dort liegenden Nebenserienlinien zurückzuführen, da, wie aus dem Abfall zwischen 600 und 606 hervorgeht, der Hof der *D*-Linien offenbar dort keinen Einfluß mehr hat. Die unsymmetrische Verteilung der Intensität zu beiden Seiten der Linie 607, die in ähnlicher Weise bei der Linie 573 auftritt, dürfte vielleicht einer nach Rot stärker ausgeprägten und daher unsymmetrischen

Verbreiterung der betreffenden Linien mit wachsender Dampfmenge, wie dies für zahlreiche Linien<sup>1)</sup> bekannt ist, zurückzuführen sein. Eine direkte Verbreiterungserscheinung in der unmittelbaren Nähe der roten Nebenserienlinien war wegen der für das Auge noch sehr geringen Intensität des Grundes allerdings nicht vorteilhaft feststellbar. Deutlich wird der

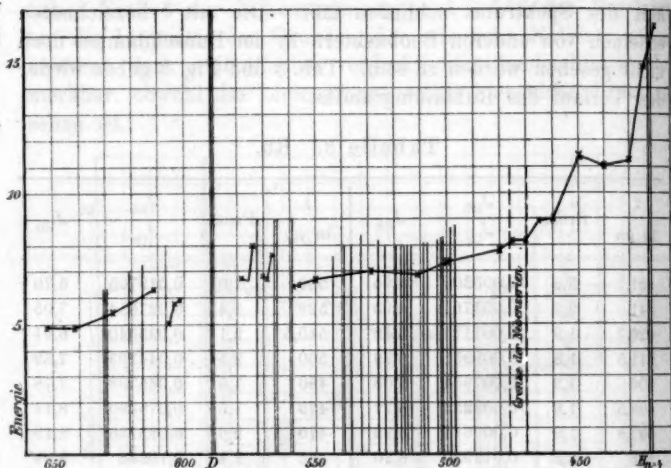


Fig. 5. Rubidium.

Einfluß der Nebenserienlinien in der Umgebung der Linie 573, und auch der allgemeine Anstieg gegen das Ende der Nebenserien ist in seinem ersten Verlauf zweifellos auf Häufung dieser Linien zurückzuführen, während weiter im Violett der deutliche Hof des Paares  $H_{n=4}$  auftritt.

#### d) Cäsium.

Das benutzte Cäsiumbromid zeigte außer der  $D$ -Linie keine merkliche Verunreinigung. Gesehen wurden außer den Hauptlinienpaaren 895 und 460 noch die Linien bei 697, 672, 636, 521, 601, 584,5, 566, 564 und 557, die auch von Lecoq in der Bunsenflamme beobachtet worden sind. Den Verlauf des kontinuierlichen Grundes geben Tab. 4 und Fig. 6.

<sup>1)</sup> H. Kayser, l. c. 2. p. 296.

Tabelle 4. Cs.

$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_{Cs}}{J_{Os}}$	$J_{Cs}$ abs.	$\lambda$ in $\mu\mu$	Proz.	$\frac{J_{Cs}}{J_{Os}}$	$J_{Cs}$ abs.
653	2,3	0,00602	5,70	553,5	2,1	0,01253	4,47
639,5	2,1	0,00717	6,11	526	2,9	0,02117	5,17
627	1,7	0,00691	5,34	510	10,0	0,03143	6,11
625,5	3,6	0,00776	5,92	505	3,3	0,03535	6,36
620,3	4,1	0,00726	5,29	500	2,0	0,04039	6,75
612	2,7	0,00816	5,52	496	3,1	0,04569	6,50
605,4	5,2	0,00900	6,49	490	1,5	0,04722	6,63
577,5	1,6	0,01048	5,02	480	1,1	0,04895	5,82
572,5	1,3	0,01085	4,91	470	4,4	0,08989	8,85
570	2,6	0,01037	4,53	450	2,2	0,14380	9,55
568,5	2,4	0,01366	5,89	440	2,9	0,16772	9,07
562	2,6	0,01112	4,43	430	9,9	0,23282	10,46
559,5	1,6	0,01088	4,20				

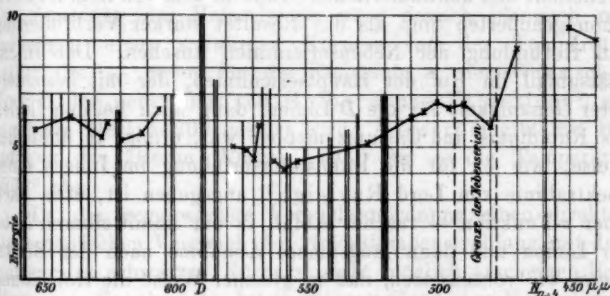


Fig. 6. Cäsium.

Im Spektrum des Cäsiums ist die Abhängigkeit des kontinuierlichen Grundes von den Nebenserienlinien recht gut zu bemerken. Die Gesamtintensität nimmt nach Violett hin zu, und zeigt, wie beim Rubidium, einen deutlichen Absatz an der Stelle, von wo an der Hof der  $H_{n=4}$  deutlich auftritt.

Hofbildung ist zu beobachten zwischen  $\lambda$  575 und 566, und von 562 nach 559,5, sowie von 625 nach 627. Der Anstieg von 611,5 nach 605 ist durch den Hof der  $D$ -Linien verstärkt worden, der auf der Strecke von 611,5 nach 620 eine eventuelle Hofbildung der Gruppe bei 621 überstrahlt.

Zusammenfassend läßt sich die im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen unabhängig von den spektralen Empfindlichkeitsunterschieden des Auges<sup>1)</sup> und der spektralen Verteilung des benutzten Vergleichslichtes gewonnene absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der untersuchten Alkalimetalle — das Lithium würde infolge seines sehr schwachen Grundes nicht sehr vorteilhaft ausmeßbar gewesen sein — in Übereinstimmung mit den schon von Hrn. Lenard geäußerten Vorstellungen ansehen als eine Über-einanderlagerung stark ausgeprägter Höfe der Hauptserienlinien und des eigentlichen kontinuierlichen Grundes, für welchen die mitgeteilten Beobachtungen einen deutlichen Zusammenhang mit den Nebenserienlinien erkennen lassen. Die gut meßbaren Intensitätsanstiege in der Umgebung vieler Linien, insbesondere die Steigerung des kontinuierlichen Grundes gegen die Stellen starker Häufung von Nebenserienlinien lassen unzweifelhaft den kontinuierlichen Grund in dem von Hrn. Lenard schon geäußerten Sinn als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien ansehen. Der Intensitätsabfall im Hof der Hauptserienlinien, der mit besonders guter Genauigkeit für die *D*-Linien, dann auch bei den Linien des Rubidiums und Cäsiums meßbar war, erfolgt in ähnlicher Weise, wie er für die Intensitätsverteilung im Innern einer Spektrallinie von Lord Rayleigh<sup>2)</sup> angegeben ist, etwa nach einer *e*-Funktion — rascher Abfall in der unmittelbaren Nähe der Linien und dann langsamere Abnahme nach der Breite. Wenn wir voraussetzen, daß in gleicher Weise die Hofbildung der Nebenserienlinien statthat, was den Beobachtungen selbst mit wenig großer Genauigkeit entnommen werden kann, wäre es wohl berechtigt, die merkliche Intensität des Grundes in den Zwischenräumen zwischen einzelnen Nebenserienlinien als Verbreiterung dieser Linien auch dann anzusehen, wenn ein starker Anstieg gegen die Linien bei der Unmöglichkeit genügend großer Annäherung nicht immer deutlich beobachtet werden konnte.

1) Hierdurch werden wesentlich die von Lecoq gemachten Angaben (l. c. p. 45, 47, 48) beeinflußt.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 27. p. 298. 1889; vgl. auch H. Kayser, l. c. 2. p. 343.

Die Strahlung der Hefnerlampe, verglichen mit derjenigen des schwarzen Körpers.

Die erstrebte Zurückführung des Intensitätsverlaufes im kontinuierlichen Grund der Alkalimetalldämpfe auf absolutes Maß machte den Vergleich der Strahlung der Osmiumlampe mit derjenigen des schwarzen Körpers erforderlich. Zur genügend vollständigen Durchführung dieses Vergleiches wurde als Bezugslicht die Hefnerlampe gewählt, deren Strahlung mit sehr großer Genauigkeit reproduzierbar und in absolutem Maße durch die Untersuchungen von K. Ångström im sichtbaren Gebiet bekannt ist. Nach den bolometrischen Messungen von K. Ångström<sup>1)</sup> läßt sich nämlich die Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge im sichtbaren Gebiet darstellen durch die Gleichung

$$E = 0,0160 \lambda^{-5} e^{-\frac{7,85}{\lambda}}.$$

Die Strahlung der Hefnerlampe wäre danach identisch mit derjenigen eines schwarzen Körpers von der Temperatur 1809° abs. — wenn für die Konstante  $c_2$  der Wienschen Formel der neuerdings von Holborn und Valentiner<sup>2)</sup> gegebene Wert 14200 gesetzt wird; Ångström gibt mit Benutzung des älteren Wertes 14440 für  $c_2$  die Temperatur 1830° abs.

Da die gegenwärtige Versuchsanordnung einen direkten photometrischen Vergleich der Hefnerlampenstrahlung mit derjenigen des schwarzen Körpers leicht möglich erscheinen ließ, so wurde die absolute Intensitätsverteilung der Hefnerlampe auf diesem Wege neu ausgemessen. Die Lampe wurde zu diesem Zweck an die Stelle der früheren Bunsenflamme gesetzt, während der schwarze Körper an die Stelle der Osmiumlampe trat.

Benutzt wurde der elektrisch geheizte schwarze Körper von Lummer und Kurlbaum in der Form, wie er von diesen Beobachtern früher<sup>3)</sup> beschrieben worden ist. Zur Temperatur-

1) K. Ångström, *L'Énergie dans le spectre visible de l'étalon Hefner*. Upsala, Berling. 1903.

2) L. Holborn u. S. Valentiner, *Ann. d. Phys.* 22. p. 1. 1907.

3) O. Lummer u. F. Kurlbaum, *Ann. d. Phys.* 5. p. 829. 1901.



messung diente ein in den innersten, wirksamen Hohlraum eingeführtes Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das von der Physikalischen Reichsanstalt geeicht worden war. Seine Enden lagen in schmelzendem Eis, und durch passende Nebenschlüsse wurde festgestellt, daß Kurzschlüsse im Element etwa durch die den Strahlungsraum schwärzenden Oxyde nicht auftraten.

Photometrische Vergleiche wurden vorgenommen bei zwei verschiedenen schwarzen Temperaturen, bei  $1452^{\circ}$  abs. und  $1616^{\circ}$  abs., die gut auf etwa  $3^{\circ}$  während der Versuchsdauer konstant zu halten waren. Die Intensitätsmessungen ergeben dann mit Hilfe der für die genannten Temperaturen aus der Planckschen Formel berechneten Energiewerte der schwarzen Strahlung — es handelt sich hier nur um relative Werte für die verschiedenen Wellenlängen — den Intensitätsverlauf im Spektrum der Hefnerlampe in absolutem Maße.

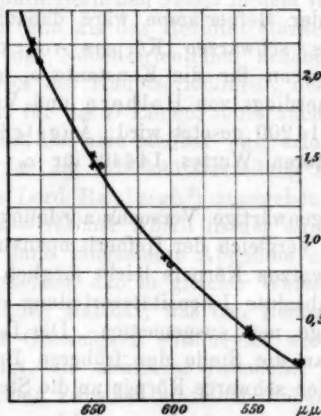


Fig. 7.  $\frac{\text{Hefnerlampe}}{\text{Schwarzer Körper}}$

Die Fig. 7 und die folgende Tab. 5 (Hefnerlampe) enthalten die gefundenen Resultate. Mit + sind die bei  $1452^{\circ}$ , mit x die bei  $1616^{\circ}$  abs. des schwarzen Körpers erhaltenen Hefnerlampenwerte verzeichnet, während die von Ångström gegebenen Daten — derart durch einen Faktor reduziert, daß

beide Intensitäten für  $680\ \mu$  zur Koinzidenz kommen — durch  $\odot$  bezeichnet sind.

Tabelle 5. Hefnerlampe.

$\lambda$	Ångström	Leder	
		$E^+$ aus 1452° abs.	$E^*$ aus 1610° abs.
684,4		2,179	
683,5			2,212
680	2,111		
646,7		1,438	
645,6			1,498
643	1,437		
602,9		0,877	
600	0,847		
552,1		0,410	
551,3			0,425
550	0,398		
521,9		0,223	
521,1			0,223
520	0,231		

Man entnimmt sorgfältiger graphischer Darstellung der einzelnen Fälle, daß zwischen den neu gefundenen und den Ångströmschen Werten für die Hefnerlampe — die letztere war derjenigen von Ångström nach Mitteilung von Siemens genau nachgebildet — keine Abweichungen bestehen, die außerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung liegen würden, so daß es für den Verlauf im sichtbaren Gebiet jedenfalls berechtigt erscheint, die Strahlung der Hefnerlampe mit derjenigen des schwarzen Körpers von 1809° abs. zu identifizieren. Über die wahre Temperatur der leuchtenden Teilchen in der Flamme ist damit allerdings nichts ausgesagt.

#### Die absolute Strahlung des Osmiums.

Der direkte Vergleich der Hefner- und der Osmiumlampe miteinander läßt nach der soeben gewonnenen Kenntnis für

die Strahlung der Hefnerlampe die direkte Ermittlung der Energiestrahlung des glühenden Osmiums zu. Die nachstehende Fig. 8 gibt zunächst für eine Reihe untersuchter Wellenlängen das beobachtete Verhältnis zwischen der Intensität der Hefnerlampe zu derjenigen des Osmiums, gewonnen aus einer Reihe von Mittelwerten in ähnlicher Weise, wie dies bei der Fest-

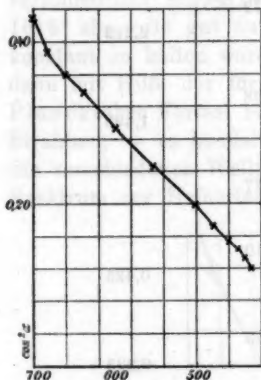


Fig. 8.  $\frac{J_{\text{Hefnerlampe}}}{J_{\text{Osmium}}}$ .

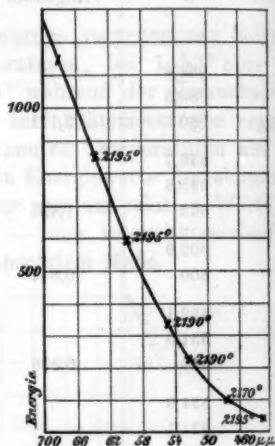


Fig. 9. Osmium.

Tabelle 6. Os.

$\lambda$	$\cos^2 \alpha = \frac{\text{Hefnerlampe}}{\text{Osmium}}$	$E_{\text{Os}} = \frac{\text{Hef}}{\cos^2 \alpha}$
700	0,4246	1266,6
680	0,3876	1154,8
660	0,3617	1011,0
640	0,3430	857,5
600	0,2963	605,2
550	0,2482	339,4
500	0,1996	167,1
480	0,1756	118,3
460	0,1571	80,7
450	0,1456	66,4
440	0,1343	54,1
430	0,1197	44,95

stellung der kontinuierlichen Gründe geschehen war. Der hieraus zu berechnende absolute Intensitätsverlauf der Osmiumstrahlung ist in der vorstehenden Tab. 6, Os — hier noch zusammen mit den relativen Werten — und in der Fig. 9 dargestellt. Bedeutung hat hierbei nur der relative Verlauf für die einzelnen Wellenlängen, während über die absoluten Intensitäten der Osmiumstrahlung ebensowenig wie bei der Hefnerlampe die photometrische Beobachtung etwas aussagt.

Aus dem Verlauf der gefundenen Osmiumkurve läßt sich für jede Wellenlänge die schwarze Temperatur des unter den besonderen Versuchsbedingungen — eine Lampe der Auer-Glühlichtgesellschaft für 25 Kerzen und 40 Volt bei 36 Volt und 1,21 Amp., d. h. 43,56 Watt Energieverbrauch brennend — strahlenden Osmiums ermitteln. Dieselbe ist:

$$S_{\text{abs.}}^{\circ} = \frac{14200 \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \cdot \lambda_2}}{\log \text{nat} \left\{ \frac{i_1}{i_2} \cdot \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^3 \right\}},$$

wo  $i_1$  und  $i_2$  die beiden für die Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  beobachteten Intensitäten bedeuten, deren absolute Größe nicht bekannt ist. Für mehrere Wellenlängen sind diese schwarzen Temperaturen  $S$  in der Kurve angegeben.

Man erkennt, daß der gesamte Intensitätsverlauf im sichtbaren Spektrum sehr nahe identisch ist mit demjenigen eines schwarzen Körpers von  $2195^{\circ}$  abs. und daß dieser Wert daher eine untere Grenze für die wahre Temperatur des erhitzten Osmiums darstellt, die von dessen Schmelztemperatur nicht sehr entfernt sein dürfte. Genauere Angaben für die wahre Temperatur selbst lassen sich allerdings aus den mitgeteilten Beobachtungen nicht ableiten, da eine Untersuchung über das Emissions- oder auch Reflexionsvermögen des Osmiums fehlt. Immerhin können einige Anhaltspunkte gewonnen werden für die ungefähre Größe des Emissionsvermögens und damit auch über diejenige der wahren Temperatur, wenn wir für die letztere sukzessive einige Werte substituieren und mit deren Hilfe aus dem Kurvenverlauf die Emissionsvermögen des Osmiums berechnen. Die folgende Tab. 7 enthält einige derartige Werte für  $E_m/E_s$ , das Verhältnis der Strahlung des

Osmiums bei beliebig gewählter wahrer Temperatur zu der Strahlung des schwarzen Körpers bei derselben Temperatur, für verschiedene Wellenlängen. Gleichzeitig sind die von Holborn und Henning<sup>1)</sup> aus den von ihnen direkt experimentell ermittelten wahren und schwarzen Temperaturen einiger anderer Metalle gewonnenen Emissionsvermögen beigelegt.

Tabelle 7.

	Angenommene bzw. gemessene wahre Tem- peratur	$E_m : E_s$			
		$\lambda = 643$	550	474	430
Os	2200° abs.	0,980	0,944	0,931	0,971
	2250 „	0,784	0,719	0,677	—
	2300 „	0,638	0,570	0,517	0,508
	2400 „	0,424	0,357	0,302	0,278
	2500 „	0,293	0,233	0,181	0,161
	2600 „	0,208	0,153	0,115	0,096
Pt	1975 „	0,319	0,340	0,368	—
Au	1337 „	0,127	0,258	—	—
Ag	1231 „	0,080	0,071	—	—

Wenn auch für die wahre Temperatur des strahlenden Osmiums keine näheren Anhaltspunkte gegeben sind, so dürfte doch nach der Tabelle anzunehmen sein, daß das Emissionsvermögen des Osmiums ein relativ hohes ist und dasjenige von Gold oder Silber jedenfalls beträchtlich übersteigt, und vielleicht auch noch merklich größer ist als dasjenige des Platins. Es ist jedenfalls sehr unwahrscheinlich, daß die Schmelztemperatur des Osmiums 2600° abs. betragen sollte, ein Wert, der zudem in unserem Falle nicht erreicht war, da die Lampe nicht bei voller zulässiger Belastung (40 Volt) brannte. Der günstige Nutzeffekt der Osmiumlampen für die Beleuchtung würde dieser Vorstellung entsprechen. Die Abhängigkeit des Emissionsvermögens des Osmiums von der Wellenlänge ist derjenigen bei Platin entgegengesetzt.

1) L. Holborn u. F. Henning, Berl. Ber. 12. p. 311. 1905.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Kiel ausgeführt. Dem Direktor desselben, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Lenard sage ich herzlichsten Dank für die Anregung und lebenswürdige Förderung dieser Arbeit.

Hr. Privatdozent Dr. A. Becker hat gleichfalls bereitwilligst die mancherlei Schwierigkeiten dieser Untersuchung überwinden helfen und so fördernd zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Ich bleibe auch Hrn. Dr. Becker zu dauerndem Danke verpflichtet.

Kiel, den 1. August 1907.

(Eingegangen 11. September 1907).



**7. Über die Herabsetzung  
des Funkenpotentials durch Bestrahlung der  
Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen;  
von J. Herweg.**

(Greifswalder Habilitationsschrift des Verfassers.)

— — — — —  
**Einleitung.**

Die Einwirkung von Strahlungen der verschiedensten Art auf selbständige elektrische Entladungen in Gasen ist seit langem bekannt. Es liegt eine große Zahl von Arbeiten vor, die sich mit diesem Thema beschäftigen, doch nur wenige bieten exakte Messungen; die meisten begnügen sich damit, festzustellen, daß eine Einwirkung in positivem oder auch negativem Sinne vorhanden ist. Trotzdem möchte ich eine kurze Übersicht über die wichtigsten dieser Arbeiten vorausschicken, da sich in ihnen Widersprüche finden, die im folgenden einer näheren Betrachtung unterzogen werden sollen.

Der erste, der eine Einwirkung der Strahlung, und zwar des ultravioletten Lichtes auf die Funkenentladung entdeckte, war Hertz. Bei Versuchen über elektrische Resonanzerscheinungen benutzte er zwei Funkenstrecken, die gleichzeitig von einem Induktorium gespeist wurden. Wir wollen sie *A* und *B* nennen. Er beobachtete nun, daß die maximale Länge des Funkens *A* merklich kleiner war, wenn er ihn mit einem verdunkelnden Gehäuse umgab. Durch sukzessive Entfernung der einzelnen Teile des Gehäuses zeigte er dann, daß nur die Wand, die zwischen den beiden Funken *A* und *B* sich befand, die Wirkung hervorbrachte. Er erkannte auch schon, daß das ultraviolette Licht des Funkens *B* der wirkende Faktor sei. Als er dann bei seinen weiteren Versuchen die Wechselstromfunkenstrecken des Induktoriums durch solche ersetzte, die von einer Influenzmaschine gespeist wurden, stieß er auf Schwierigkeiten. Die Erscheinung zeigte sich nicht mehr oder doch nur ganz unsicher.

Im folgenden Jahre zeigte Arrhenius in einer Mitteilung an die schwedische Akademie der Wissenschaften, „daß die Luft durch Bestrahlung mit geeignetem Licht wie ein Elektrolyt leitend wird“. Den Schlußsatz dieser Mitteilung will ich hier anführen, weil er für das vorliegende Thema von Interesse ist. Er schreibt: „Dafür (daß die Luft durch Bestrahlung leitend wird) sprechen besonders die schönen Versuche von Hertz, welche zeigen, daß die Funken in Luft von gewöhnlichem Druck sich leichter ausbilden, wenn die Funkenstrecke beleuchtet wird, als wenn sie im Dunkeln gehalten ist. Diese Versuchsergebnisse können nämlich sehr leicht erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Luft durch Beleuchtung ihr Leitungsvermögen vergrößert.“ Diese Erklärung von Arrhenius ist sehr allgemein gehalten, aber eine präzisere Fassung war auch noch nicht möglich, da man damals von der Größe des Kathodenfalles und den Feldverlauf in ionisierter Luft noch nichts wußte.

Es wäre vielleicht hier kurz noch eine Arbeit von Wiedemann und Ebert zu erwähnen, die bald nach der Arbeit von Hertz erschien und für eine von einer Influenzmaschine gespeiste Funkenstrecke die Einwirkung nachwies; auch zeigten sie, daß die Bestrahlung im wesentlichen nur auf die Kathode wirkt.

Erst 8 Jahre später erschienen fast gleichzeitig zwei neue Arbeiten, von Warburg und Swyngedauw, die zu einer Kontroverse der beiden Autoren führten. Den streitigen Punkt bildete die „Verzögerung“ der Funkenentladung. Diese von Jaumann entdeckte Verzögerung zeigt sich auffallend stets dann, wenn das Funkenpotential plötzlich an eine Funkenstrecke angelegt wird. Der Funke tritt dann nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit, die je nach den Umständen kürzer oder länger ausfällt. In der oben erwähnten und einer bald darauf folgenden Arbeit behauptete nun Warburg, daß durch die Bestrahlung mit ultravioletem Licht lediglich die Verzögerung aufgehoben werde, mag das Funkenpotential schnell oder langsam angelegt werden, Swyngedauw dagegen vertrat den Standpunkt, daß das Funkenpotential herabgesetzt werde. Heute kann man sagen, daß in gewisser Weise beide recht hatten, doch ist es bei der Unklarheit der Arbeiten von

Swyngedauw zweifelhaft, ob er tatsächlich eine Erniedrigung des Potentials gefunden hat.

Dieser Widerspruch erklärt sich folgendermaßen: Wie schon Arrhenius vermutete, beruht die Einwirkung des Lichtes darauf, daß die Luft zwischen den Entladeelektroden leitend wird, d. h. daß Ionen gebildet werden. Da nun die Verzögerung einem Ionenmangel zugeschrieben wird, so ist damit die Aufhebung der Verzögerung erklärt. Wird nun aber die Ionisation sehr vergrößert, so bekommt man auch, wie ich kürzlich in einer Notiz in der Physikalischen Zeitschrift zeigte, tatsächlich eine Herabsetzung des Funkenpotentials. Bei den schwachen Ionisationen, wie sie durch ultraviolettes Licht oder auch Röntgenstrahlen hervorgebracht werden können, ist die Herabsetzung sehr klein und leicht mit der Aufhebung der Verzögerung zu verwechseln. Ob nun Swyngedauw diese geringe Herabsetzung des Funkenpotentials wirklich im Auge hatte, ist nach seinen Arbeiten sehr zweifelhaft. — Diese Kontroverse zwischen Warburg und Swyngedauw zeitigte in den darauf folgenden Jahren eine ganze Reihe von Arbeiten, die sich teils für, teils gegen die Herabsetzung aussprachen oder die Frage überhaupt offen ließen.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Röntgen- und Kathodenstrahlen auf die Glimmentladung in einer evakuierten Röhre wurde ich auch vor diese Frage gestellt. Ich konnte damals nachweisen, daß bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die Anfangsspannung der Glimmentladung um einige Prozent herabgesetzt wird, die Einwirkung der stärker ionisierenden Kathodenstrahlen war wesentlich größer, sie ergab eine Herabsetzung bis zu 30 Proz.

Diese Resultate veranlaßten mich, die Wirkung der Kathodenstrahlen auch auf die Funkenentladung bei Atmosphärendruck näher zu untersuchen. Die Resultate sind in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

### I. Abschnitt.

Untersuchung der Einwirkung, wenn die Kathodenstrahlen senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien in die Funkenstrecke einfallen.

Die Resultate dieses ersten Abschnittes sind schon als vorläufige Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift erschienen;

ich will sie der Vollständigkeit wegen hier kurz noch einmal anführen.

#### Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt den ganzen Aufbau. Zur Erzeugung der Kathodenstrahlen diente eine Des Coudressche Kathodenstrahlröhre *K*, die von einem Teslatransformator gespeist wurde.

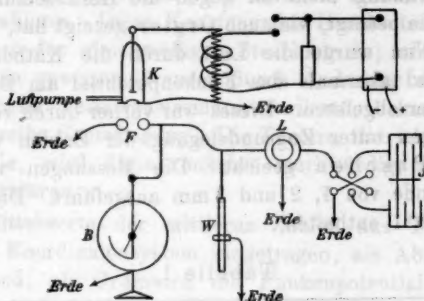


Fig. 1.

Das Induktorium war mittlerer Größe, als Unterbrecher diente ein Wehneltunterbrecher, die Primärstromstärke betrug etwa 10 Amp. Die Des Coudressche Röhre wurde mit einer Gaedeschen Quecksilberpumpe evakuiert und das Vakuum so reguliert, daß die Strahlung möglichst ein Maximum zeigte, was bei den ersten Versuchen mittels Bariumplatincyanschirm kontrolliert wurde. Im günstigsten Falle leuchtete der Schirm noch in einer Entfernung von  $2\frac{1}{2}$  bis 3 cm vom Aluminiumfenster der Röhre. Die Dicke dieses Fensters betrug etwa 0,005 mm. Es war samt der Messingkapsel, auf die es gekittet war, geerdet. Die Funkenstrecke *F* bestand aus Zinkkugeln von 0,3 cm Radius. Die eine der Kugeln konnte mittels der zweiplattigen Influenzmaschine *J* mit nebengeschaltetem Kondensator *L* durch Vergrößerung des veränderlichen Jodcadmiumwiderstandes *W* langsam aufgeladen werden, die andere Kugel war geerdet. Zur Messung des Funkenpotentials diente das Braunsche Elektrometer *B*.

#### Ausführung der Messungen.

Zunächst wurde für eine bestimmte Funkenlänge das Funkenpotential ohne Bestrahlung bestimmt, dadurch, daß

durch Vergrößerung des Widerstandes  $W$  das Potential langsam bis zum Eintritt des Funkens erhöht wurde. Eine etwaige Verzögerung wurde durch ein der Funkenstrecke genähertes Radiumpräparat vermieden; bei den späteren Versuchen wurde diese Vorsicht außer acht gelassen, da die Verzögerung bei dieser Anordnung klein ist gegen die Herabsetzung des Potentials. Sie beträgt, wie auch Orgler gezeigt hat, nur wenige Prozent. Nun wurde die Luft durch die Kathodenstrahlen ionisiert und abermals das Funkenpotential am Braunschen Elektrometer abgelesen. Dieses war vorher durch verschiedene Funkenlängen unter Zugrundelegung der Zahlen von Heydweiller-Paschen geeicht. Die Messungen wurden für Kugelabstände von 1, 2 und 3 mm ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1.

Kugel- abstand in mm	Funkenpotential in Volt				
	Ohne Kathodenstrahlen		Mit Kathodenstrahlen		
3	11100	11100	6100	5900	Spannung -
2	8200	8350	3500	3350	
3	11100	11100	5200	5200	
2	8350	8350	3350	3350	
3	10950	11100	5200	5000	
2	8200	8200	3500	3350	
1	4800	4800	2200	2200	
2	8350	8200	3350	3350	
3	10950	10950	5350	5200	
3	10850	10950	5200	5200	
2	8200	8350	3900	4100	Spannung +
1	4800	4800	2500	2500	
3	10850	10850	5200	5200	
2	8200	8200	3900	4100	
1	4650	4650	2500	2500	
3	10850	10950	5700	5200	
1	4800	4800	2500	2850	
2	8200	8350	4650	4800	
3	10700	10850	5900	6100	

Die Zahlen oberhalb der oberen und unterhalb der unteren punktierten Linie zeigen eine gegen die mittleren Zahlen zu kleine Herabsetzung. Es lag dies an der Kathodenstrahlröhre, die in diesen Fällen nur verhältnismäßig sehr wenig Strahlen aussandte. Die mittleren Zahlen zeigen eine konstante Herabsetzung des Funkenpotentials auf etwa die Hälfte des Wertes ohne Bestrahlung. Diese Konstanz der Herabsetzung schrieb ich zunächst der gleichmäßigen Strahlung zu; als ich dann diese aber in gewissen Grenzen durch Änderung der Primärstromstärke im Teslatransformator variierte, bekam ich stets nahezu dieselbe Erniedrigung. Die Theorie, die ich am Schluß geben werde, wird diese zunächst merkwürdig erscheinende Tatsache erklären.

Die Mittelwerte der mittleren Zahlen aus Tab. 1 habe ich in ein Koordinatensystem eingetragen, als Abszissen den Kugelabstand, als Ordinaten die Funkenpotentiale mit und ohne Bestrahlung.

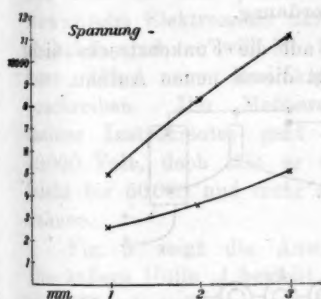


Fig. 2.

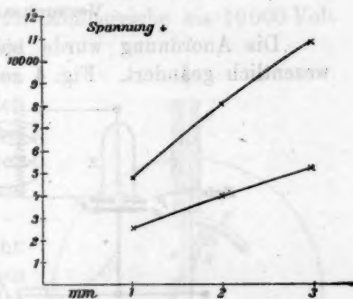


Fig. 3.

Wie die Figuren zeigen, verlaufen die Kurven für positive und negative Spannung sehr ähnlich. Die Herabsetzung für - scheint etwas größer zu sein wie für +, doch stellte dies sich später als Beobachtungsfehler heraus.

Man sieht dies schon, wenn man die letzten drei Kolonnen der mit - Spannung erhaltenen Werte mit den ersten drei der mit + Spannung vergleicht. Sie sind fast identisch innerhalb der Beobachtungsfehler.





nung hatte. Diese Öffnung war mit einem feinen Messingdrahtnetz verschlossen, da es sich zeigte, daß ohne diesen Schutz wiederholt das Aluminiumfenster von den Funken durchschlagen wurde. Das Messingdrahtnetz hatte 22 Drähte von 0,015 mm Stärke pro Zentimeter. Die zweite Platte  $P'$  konnte mittels einer Mikrometerschraube auf verschiedene Entfernungen genau eingestellt werden. Außerdem war noch in der Hochspannungsleitung der Wasserwiderstand  $W$ , als Vorschaltwiderstand eingeschaltet. Im übrigen war der Aufbau derselbe wie früher.

#### Ausführung der Messungen.

Zur Messung der Funkenpotentiale benutzte ich für Funkenlängen bis 3 mm ein Braunsch'sches Elektrometer der käuflichen Art. Für Funkenlängen über 3 mm konstruierte ich ein eigenes Elektrometer, das ganz auf dem Braunsch'schen Prinzip beruht, nur für höhere Spannungen eingerichtet ist, und sich als sehr praktisch erwies. Da meines Wissens Braunsch'sche Elektrometer nur für Meßbereiche bis 10000 Volt zu haben sind, so will ich hier kurz diese neue Modifikation beschreiben. Der Meßbereich meines Instrumentes geht bis 30000 Volt, doch läßt er sich leicht bis 50000 und mehr ausdehnen.

Fig. 5 zeigt die Ansicht. Die äußere Hülle  $A$  besteht aus einem Messingzylinder von 40 cm Durchmesser und 15 cm Breite. Durch ein Hartgummirohr  $H$ , das mit Siegelack in die äußere Hülle eingekittet ist, führt ein Messingstab  $R$  von 8 mm Stärke. Er trägt unten das eigentliche System. Dieses besteht aus der wohl abgerundeten Messingplatte  $P$ , 26 cm lang, 8 mm dick und 17 mm breit, mit seitlichen Ansätzen  $B$  und  $B'$ , aus Bleirohr gebogen und an den Enden zugedrückt.

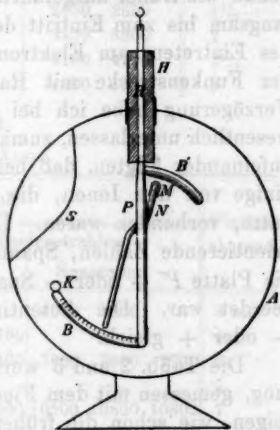


Fig. 5.

$B$  trägt die aufgeklebte Papierskala,  $B'$  dient als Schutz gegen Spitzenausströmung. Die Nadel  $N$  ist aus dünnem Aluminiumrohr von 5 mm Durchmesser gebogen und etwas oberhalb der Mitte mit einer Stahlachse versehen, die sich in Spitzenlagern dreht. Durch aufgesetzte Messingkappen  $M$  läßt sich die Empfindlichkeit in beliebigen Grenzen variieren. Als Zeiger dient ein U-förmig gebogener kurzer Messingdraht, der mit den Schenkeln in das Aluminiumrohr eingekittet ist. Die Kugel  $K$  ist ein Anschlag. Das in die Hülle eingelötete Messingblech  $S$  beeinflußt beim Ausschlag der Nadel das Feld so, daß die Ausschläge bis zum Rand der Skala nahezu proportional der angelegten Spannung sind.

Die Dämpfung des Instrumentes ist relativ gut, da die Nadel sehr leicht ist; ferner hat eine derartige Nadel aus Aluminiumrohr den großen Vorteil, daß sie infolge ihrer Form gegen Durchbiegungen sehr gut geschützt ist.

Die Eichung wurde mit Funkenstrecke, wie bei dem kleinen Braunschen Elektrometer, vorgenommen.

Im übrigen wurden die Messungen dieses Abschnittes genau wie früher ausgeführt. Das Potential der Platte  $P$  wurde langsam bis zum Eintritt des Funkens erhöht, und im Moment des Eintretens am Elektrometer abgelesen. Eine Bestrahlung der Funkenstrecke mit Radiumpräparat zur Aufhebung der Verzögerung habe ich bei den folgenden Messungen als unwesentlich unterlassen, zumal die Messungen meistens so schnell aufeinander folgten, daß bei der zweiten Messung sicher noch einige von den Ionen, die der vorausgehende Funke gebildet hatte, vorhanden waren. Die Tab. 2, 3 und 4 geben einige orientierende Zahlen, Spannung + oder — bedeutet, daß an die Platte  $P'$  + oder — Spannung angelegt wurde, während  $P$  geerdet war. Die Potentiale ohne Bestrahlung waren für — oder + gleich.

Die Tab. 2 und 3 wurden bei verschiedenen starker Strahlung, gemessen mit dem Fluoreszenzschirm, aufgenommen. Sie zeigen, wie schon die früheren Zahlen, daß die Herabsetzung in den hier gezogenen Grenzen von der Intensität der Strahlung unabhängig ist.

Zu bemerken ist noch, daß die Beobachtung der Tab. 2 und 3 ohne den Wasserwiderstand  $W$  gemacht wurden, von

3 mm Funkenlänge an wurde dieser zum Schutz des Fensters vorgeschaltet.

Tabelle 2.

Funkenpotential in Volt								Platten- abstand
Ohne Kathodenstrahlen				Mit Kathodenstrahlen				
				Spannung +		Spannung -		
4300	4450	4300		—		1350	1350 1200	1 mm
5750	5900	5900	6000	2450	2650	2450	2450	1½
7550	7750	7550		3400	3300	3300	3300	2
9400	9400	9500		4100	4300	4100	4100	2½
11000	10750	11000	10750	4750	4600	4750	4900	3

Tabelle 3.

Stärkere Strahlung.

Funkenpotential in Volt						Platten- abstand	
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen				
			Spannung +		Spannung -		
4300	4600	4600	2000	1800	1600	1800	1 mm
6000	6250		2650	2650	2650	2650	1 1/2
7750	7850		3300	3450	3450	3300	2
9400	9200		4100	4100	4100	4100	2 1/2
11000	11300	11000	4750	4900	4600	4600	3

Tabelle 4.

Längere Funken.

Funkenpotential in Volt										Platten- abstand
Ohne Kathodenstrahlen				Mit Kathodenstrahlen						
				Spannung +			Spannung -			
10500	10800	10800	11000	4600	4600		4800	4800		3 mm
13800	14200	14000		6400	6700	6700		—		4
17000	16600	17000	17000	7900	7900	8100	7900	7900	7700	5
19700	19500	19700		9300	9300			—		6
22000	21600	22000	22000	11000	11500	11500	10500	10800	10800	7
23500	23500	23500		12000	12600	12400		—		8
24600	24800	24600		13700	13700	13300	13700	13700	13300	9

Zunächst geht aus den Zahlen hervor, daß das Vorzeichen der Spannung wenig Einfluß auf die Herabsetzung hat, ob

das Potential der Platte  $P'$  positiv oder negativ ist, ist gleichgültig. Ich habe nun aus diesen Zahlen die Mittelwerte gebildet und dann den Quotienten aus dem Funkenpotential ohne und mit Kathodenstrahlen für die verschiedenen Abstände ausgerechnet. Sie sind in Tab. 5 enthalten.

Tabelle 5.

Quotienten  $Q$  der Funkenpotentiale  
aus Tabb. 2 und 3.

$Q$	Plattenabstand
2,83	1 mm
2,35	$1\frac{1}{2}$
2,30	2
2,28	$2\frac{1}{2}$
2,30	3

Quotienten  $Q$  aus Tab. 4.

$Q$	Plattenabstand
2,23	3 mm
2,09	4
2,13	5
2,10	6
2,00	7
1,93	8
1,80	9

Diese Zahlen besagen also: es ist z. B. bei 1 mm Abstand das Funkenpotential ohne Bestrahlung 2,83 mal so groß wie mit Bestrahlung. In Fig. 6 sind diese Quotienten  $Q$  als Abszissen, die Plattenabstände als Ordinaten in ein System eingetragen.

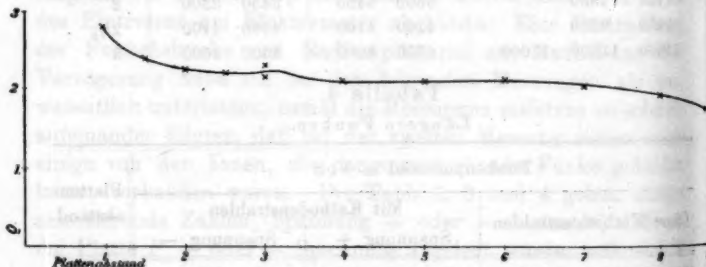


Fig. 6.

Die Kurve zeigt eine starke Zunahme der Erniedrigung für kleinere Funken und eine Abnahme für größere; für mittlere Funkenlängen ist sie nur schwach geneigt.

Dieses ungewöhnliche Anwachsen der Erniedrigung des Potentials bei einer Funkenlänge von 1 mm gegenüber der bei  $1\frac{1}{2}$  und 2 mm war bei den ersten Messungen mit den Messingkugeln nicht beobachtet. Im übrigen stimmen die

zwischen den Platten beobachteten Erniedrigungen mit denen der Kugelfunkenstrecke merkwürdig gut überein. Die Form des Feldes hat offenbar nicht viel Einfluß auf die Erscheinung.

Jedenfalls legte der Unterschied zwischen den beiden Beobachtungen die Vermutung nahe, daß bei diesen letzten Messungen eine versteckte Fehlerquelle Einfluß habe und das war tatsächlich der Fall. Es zeigte sich, daß durch die Teslaschwingungen die Platte *P*, obgleich sie geerdet war, Ladungen erhielt, wie schwache Fünkchen bewiesen, wenn man die ebenfalls geerdete Platte *P'* der Platte *P* bis auf einige  $\frac{1}{100}$  mm näherte. Der Einfluß der an *P* auftretenden Wechselspannungen wurde natürlich um so größer, je kleiner das Funkenpotential selbst war. Verschiedene Mittel zur Beseitigung dieser unangenehmen Störung versagten und erst die folgende Anordnung hatte den gewünschten Erfolg.

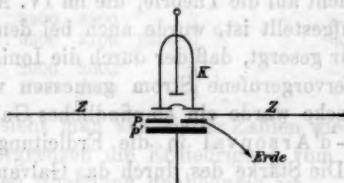


Fig. 7.

In der Mitte einer etwa 2 qm großen Zinkblechtafel *Z* befand sich ein Loch von 1 cm Durchmesser. Auf der einen Seite wurde isoliert von der Blechwand die Kathodenstrahlröhre *K* angekittet, auf der anderen, ebenfalls isoliert, die durchbohrte Platte *P*. Das Aluminiumfenster und die Messingkappe der Röhre wurden durch die Gasleitung geerdet, die Zinkwand *Z* und die Platte *P* durch die Wasserleitung, doch so, daß die Verbindungsstellen mit dieser möglichst weit voneinander entfernt lagen. Der Schutz war jetzt vollkommen, Spannungen an *P* wurden nicht mehr beobachtet.

#### Einfluß des Wasserwiderstandes.

Eine weitere Fehlerquelle bildete der zum Schutze des Aluminiumfensters vorgeschaltete Wasserwiderstand *W*, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 6.

Funkenpotential in Volt					
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen		
11000	11000		4750	4600	4600*
11000	11000		5100	4950	4950**

\* Ohne Wasserwiderstand.    \*\* Mit Wasserwiderstand.

Diese Einwirkung prägt sich auch schon in der Kurve von Fig. 6 aus. Von 4 mm Funkenlänge an liegen offenbar alle Kurvenpunkte etwas zu niedrig. Der Wasserwiderstand wurde deshalb auch bei größeren Funkenlängen fortgelassen.

Mit Rücksicht auf die Theorie, die im IV. Abschnitt dieser Abhandlung aufgestellt ist, wurde auch bei den nun folgenden Messungen dafür gesorgt, daß der durch die Ionisation zwischen den Platten hervorgerufene Strom gemessen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde ein empfindliches Galvanometer der Type Deprez-d'Arsonval in die Erdleitung der Platte P eingeschaltet. Die Stärke des durch das Galvanometer fließenden Stromes konnte dann mittels Lichtzeiger an einer Milchglasskala direkt abgelesen werden.

Die Stromstärke wurde ebenfalls mit Rücksicht auf diese Theorie so gewählt, daß sie bei allen Funkenpotentialen mit Bestrahlung weit von der Sättigungsstromstärke entfernt war, mit anderen Worten, bis zum Eintritt des Funkens mußte die Stromstärke im Gase, die durch die Kathodenstrahlionisation im Verein mit der angelegten Spannung bedingt wird, proportional der angelegten Spannung wachsen. Ich habe auch versucht, Messungen bei Sättigungsstrom zu machen, doch scheiterten diese an der Inkonzanz der Kathodenstrahlröhre. Man konnte wohl die Ionisation so stark bekommen, daß die erste Bedingung erfüllt war, doch war es nicht möglich, sie in der für Sättigungsstrom gerade nötigen Stärke konstant zu erhalten.

Die unter den neuen Bedingungen erhaltenen Resultate sind in der Tab. 7 enthalten.

Tabelle 7.

Funkenpotential in Volt				Funken- länge	Vorzeichen der Spannung an $P'$	
Ohne Kathoden- strahlen		Mit Kathoden- strahlen				
4400	4300	2000	1950	1 mm	+	Kleines Elektro- meter
4200	4200	1850	1750		-	
7500	7500	3300	3300	2	-	
7500	7500	3300	3300		+	
10750	10750	4650	4550	3	+	
10750	10750	4650	4650		-	
10600	10800	4800	4700	3	-	Großes Elektro- meter
10800	10850	4700	4800		+	
13500	13500	6100	5900	4	+	
13500	13500	5900	5900		-	
16400	16500	7400	7200	5	+	
16500	16500	7200	7400		-	
18900	18900	8900	8900	6	-	Kontrolle
18700	18800	9300	9100 9300		+	
4500	4500	2000	2000	1	-	
4500	4500	2000	2000		+	

Zunächst sieht man aus diesen Zahlen wieder, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Erniedrigung vom Vorzeichen der an  $P'$  angelegten Spannung unabhängig ist.

Nimmt man nun die Mittelwerte und bildet wie früher die Quotienten aus den Funkenpotentialen ohne und mit Bestrahlung, so zeigen diese jetzt wenigstens für Funken bis 5 mm eine recht befriedigende Konstanz.

Sie sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Ich habe wieder die analoge Kurve gezeichnet, wie in Fig. 6, sie sieht jetzt so aus (Fig. 8):

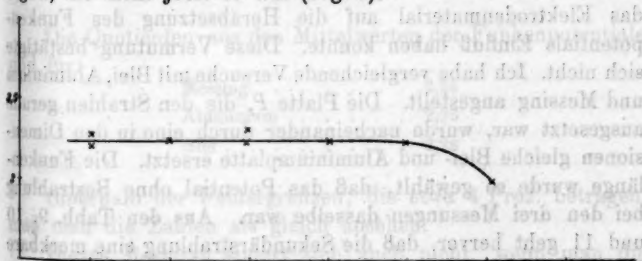


Fig. 8.



Tabelle 8.

Quotienten aus den Mittelwerten der Funkenpotentiale mit und ohne Bestrahlung.

$Q$	Plattenabstand
2,28 u. 2,25	1 mm
2,27	2
2,32 u. 2,27	3
2,27	4
2,25	5
2,06	6

Die Herabsetzung des Funkenpotentials ist also für kleinere Funkenlängen unabhängig von dieser.

Über 6 mm hinaus konnte ich leider keine Beobachtungen machen, da die von der Influenzmaschine gelieferte Stromstärke nicht ausreichte, um die Platte  $P'$  bei Bestrahlung auf das Funkenpotential zu bringen. Vielleicht ist diesem Umstand auch schon der kleine Wert der Erniedrigung bis 6 mm Plattenabstand zuzuschreiben.

### III. Abschnitt.

#### Einfluß des Elektrodenmaterials.

Da die Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metallwände je nach der Art des Metalles mehr oder weniger kräftige Sekundärstrahlen erregen und diese nun ihrerseits, und zwar noch stärker wie die primären Kathodenstrahlen selbst, ionisierend auf Gase wirken, so war zu vermuten, daß eventuell das Elektrodenmaterial auf die Herabsetzung des Funkenpotentials Einfluß haben konnte. Diese Vermutung bestätigte sich nicht. Ich habe vergleichende Versuche mit Blei, Aluminium und Messing angestellt. Die Platte  $P$ , die den Strahlen gerade ausgesetzt war, wurde nacheinander durch eine in den Dimensionen gleiche Blei- und Aluminiumplatte ersetzt. Die Funkenlänge wurde so gewählt, daß das Potential ohne Bestrahlung bei den drei Messungen dasselbe war. Aus den Tab. 9, 10 und 11 geht hervor, daß die Sekundärstrahlung eine merkbare Wirkung nicht ausübt.

Tabelle 9.

Messingplatte.

Funkenpotential in Volt						Vorzeichen der Spannung
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen			
10600	10600	10250	4650	4650	4650	+
10600	11000	11000	4650	4800	5000	-

Tabelle 10.

Aluminiumplatte.

Funkenpotential in Volt						Vorzeichen der Spannung
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen			
10600	10250	10400	4650	4750	4650	+
10250	10250	10250	4500	4500	4300	-

Tabelle 11.

Bleiplatte.

Funkenpotential in Volt						Vorzeichen der Spannung
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen			
10400	10400	10400	4500	4750	4500	+
10600	10600	10600	4650	4500	4650	-

Die Quotienten aus den Mittelwerten der Funkenpotentiale sind für:

Messing . . . . . 2,26

Aluminium . . . . . 2,26

Blei . . . . . 2,28

Innerhalb der Fehlergrenzen, die etwa 4 Proz. betragen, muß man die Zahlen als gleich ansehen.

Dieses Resultat ändert sich auch nicht, wenn man die Platten  $P'$  durch Kugeln ersetzt:

Tabelle 12.  
Messingkugel gegenüber P.

Funkenpotential in Volt				Vorzeichen der Spannung
Ohne Kathodenstrahlen		Mit Kathodenstrahlen		
9900	10000	4350	4350	—
9900	9900	4350	4350	+
11700	11700	5150	5150	—*

\* Größerer Abstand.

Tabelle 13.  
Bleikugel gegenüber P.

Funkenpotential in Volt				Vorzeichen der Spannung
Ohne Kathodenstrahlen		Mit Kathodenstrahlen		
11250	11250	4800	5000	+
11400	11400	4800	5000	—

Der Quotient aus den Zahlen für Blei ist wieder etwas größer als für Messing, doch liegt er auch hier innerhalb der Fehlergrenzen. Jedenfalls kann man sagen, daß das *Elektrodenmaterial*, soweit es hier untersucht ist, *einen wesentlichen Einfluß nicht ausübt*.

#### IV. Abschnitt.

Die Herabsetzung des Funkenpotentials in verschiedenen Gasen.

Die Untersuchung der Herabsetzung in verschiedenen Gasen ist deshalb von Interesse, weil in ihnen die Ionenbeweglichkeit, die doch zweifellos bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielt, sehr variiert. Hängt die Herabsetzung von der Ionenbeweglichkeit ab, so müssen sich z. B. in Wasserstoff und Kohlensäure andere Werte ergeben wie in Luft.

Um die Versuche durchführen zu können, mußte die Funkenstrecke natürlich in ein Gefäß eingeschlossen werden, das mit dem betreffenden Gase gefüllt werden konnte. Dieses Gefäß wurde aus Glas hergestellt und einfach mit Klebwachs

vor die Blechwand gekittet. Die Anordnung und Form des Glasgefäßes zeigt Fig. 9.

Die untersuchten Gase, Wasserstoff und Kohlensäure, wurden in Kippischen Apparaten entwickelt, durch konzentrierte Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr getrocknet, und vor dem Versuch einige Zeit durch das Meßgefäß *G* geleitet. Als Gasleitungsröhren dienten die Ansätze *A* und *A'*. In *A''* war der Zuleitungsdraht zu *P'* verschiebbar eingesetzt. Der Ansatz *A'''* war mit einem Stopfen verschlossen, der auf einer Nadel ein Stückchen Natrium zum Trocknen trug.

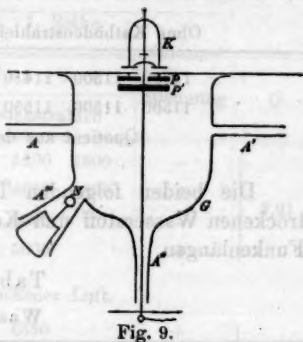


Fig. 9.

#### Ausführung der Messungen.

Zunächst wurde mit der neuen Anordnung zur Kontrolle die Herabsetzung in Luft untersucht, um einen eventuellen Einfluß des Trocknens festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde einmal gewöhnliche Zimmerluft in das Gefäß *G* gefüllt, aus dem vorher das Natriumstückchen entfernt war, und eine Meßreihe aufgenommen. Beim zweiten Versuch wurde die Luft durch konzentrierte Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr geleitet, und außerdem in *G* noch durch Natrium getrocknet. Die beiden Versuchsreihen zeigen einen ganz geringen Unterschied, der vermutlich der Verzögerung zuzuschreiben ist; doch habe ich ihn als unwesentlich vernachlässigt. Die Tab. 14 und 15 zeigen die beiden Reihen.

Tabelle 14.

Gewöhnliche Zimmerluft.

Funkenpotential in Volt					
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen		
11500	11400	11400	4800	5000	
11400	11250	11500	5000	5000	

Quotient, aus den Mittelwerten 2,30.

Tabelle 15.

Trockene Luft.

Funkenpotential in Volt

Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen		
11700	11500	11450	4800	5000	5000
11500	11500	11550	4800	5000	5000

Quotient aus den Mittelwerten 2,33.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Werte für trockenen Wasserstoff und Kohlensäure, teils für verschiedene Funkenlängen.

Tabelle 16.

Wasserstoff.

Funkenpotential in Volt						Spannung	Q
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen				
7700	7500	7500	2500	2550		+	3,00
9200	9200	9200	2750	2950		+	3,28
9350	9350	9350	2750	2750	2600	-	
9350	9300		3100?	2950		-	
9350	9350	9350	2950	2950	2600	+	
10750	10750		3800	3800		-	2,82
10900	10900		3950	3800		+	
9000	9200	9100	2750	2950	3100	-	2,99
8900	8900	8900	3100	3100	2950	+	
8900	8900	8900	2950	3100	3100	-	
9000	9600	9200	—	2950	2950	+	

Der Wert des Quotienten  $Q$  aus der zweiten Beobachtungsreihe 3,28 ist etwas groß. Er ergab sich, als das Gefäß längere Zeit innen noch mit Phosphorpentoxid getrocknet war. Es ist möglich, daß gerade in Wasserstoff geringe Spuren von Feuchtigkeit schon einen merkbaren Einfluß ausüben. Die geringe Größe des Quotienten in der dritten Reihe, 2,82, erklärt sich durch die etwas große Funkenstrecke. Ähnliches

war ja auch in Luft beobachtet. Als Mittel ergibt sich für die Erniedrigung in Wasserstoff 3,1.

Tabelle 17.

Kohlensäure. 1. Reihe.

Funkenpotential in Volt								Spannung	Q
Ohne Kathodenstrahlen			Mit Kathodenstrahlen						
9700	9900	9700	4800	4650	5000	4800	—	2,01	
9550	9700	9400	4800	4650	4650	4800	+		
9900	9550	9700	4800	5000	5000		—		
9550	9700	9700	4800	4650	5000		+		
Kontrolle mit trockener Luft.									
10250	10400	10250	4350	4350	4350		+	2,30	
10050	10400	10400	4650	4650	4500	4350	—		
Kohlensäure. 2. Reihe.									
9550	9700	9700	4650	4500	4650		+	2,08	
9550	9700	9900	4650	4650	4650		—		
9550	9550	9700	4800	4650	4500	4650	+		

Diese Zahlen geben für Kohlensäure einen mittleren Quotienten von 2,04 bis 2,05.

Ehe ich nun zu den theoretischen Betrachtungen übergehe, will ich kurz noch einmal die experimentellen Resultate zusammenfassen.

Durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wird das Funkenpotential herabgesetzt, und zwar in verschiedenen Gasen verschieden stark. Die Quotienten der Funkenpotentiale ohne und mit Bestrahlung sind nahe für:

Luft . . . . . 2,3  
Wasserstoff . . . 3,1  
Kohlensäure . . . 2,0

Die Herabsetzung ist, wenigstens für kleinere Funken bis 5 mm, unabhängig von der Funkenlänge und ferner unabhängig von dem Elektrodenmaterial.

## V. Abschnitt.

## Theoretische Betrachtungen über die Herabsetzung des Funkenpotentials.

Diese Betrachtungen schließen sich an die Berechnungen an, die Hr. G. Mie über den Feldverlauf zwischen zwei ebenen Platten in einem ionisierten Gase angestellt hat.<sup>1)</sup>

Durch die Ionisierung wird ja bekanntlich die Form des elektrischen Feldes stark geändert, es geht vom statischen in den dynamischen Zustand über. Es sind nun theoretisch zwei Fälle zu unterscheiden. Einmal kann die Ionisation so stark sein, daß in dem Gase das Ohmsche Gesetz noch gilt, d. h., daß bei Veränderung der an die Platten angelegten Spannung die Stromstärke im Gase proportional dieser Spannung wächst oder abnimmt. Der zweite Fall ist der des Sättigungsstromes. Dieser kommt hier nicht in Betracht, denn es war ja durch die Stärke der Kathodenstrahlen dafür gesorgt, daß die erste Bedingung erfüllt war.

Für diesen ersten Fall nun läßt sich nach Hrn. Mie das Feld zwischen den Platten nach folgender Formel berechnen:

$$E = \frac{RJ}{2A} \sqrt{Z}.$$

Hierin bedeutet  $E$  die Feldstärke,  $R$  den Widerstand der ionisierten Luft zwischen den Kondensatorplatten pro Quadratcentimeter in Ohm,  $J$  die Stromdichte in Ampere pro Quadratcentimeter,  $2A$  den Abstand der beiden Platten und  $\sqrt{Z}$  eine Funktion, die im wesentlichen von der Ionenbeweglichkeit abhängt.

Nach den Anschauungen, die wir über die Funkenentladung besitzen, tritt nun zwischen zwei gleichen Kugeln oder Platten eine selbständige Strömung, Funkenentladung, dann ein, wenn der Spannungsabfall an der Kathode auf der mittleren freien Weglänge gleich der Ionisierungsspannung des positiven Ions geworden ist.

Es ist deshalb für den vorliegenden Fall nur nötig, die Feldstärke unmittelbar an der Kathode zu betrachten, denn die mittlere freie Weglänge eines Ions ist bei Atmosphärendruck kleiner als  $\frac{1}{1000}$  mm.

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 13. p. 857—889. 1904.



Für die Feldstärke an der Kathode erhält die obige Formel den Wert

$$(1) \quad E_K = \frac{RJ}{2A} \sqrt{c_0 K}.$$

Der Index  $K$  an  $c_0$  bedeutet, daß der Wert von  $c_0$  an der Kathode genommen werden soll.

$c_0$  ist nach folgenden Formeln zu berechnen:

$$(1a) \quad \begin{cases} c_0 = c(1 + \delta), \\ c = \lambda^{\frac{1}{\lambda-1}}, \\ \delta \left( \frac{1-\alpha}{2\alpha} \cdot \frac{c-1}{\lambda} + \frac{c}{\lambda} - \frac{1}{c-1} \right) = -1, \\ \lambda_K = \lambda_A = \frac{u_K + u_A}{\alpha s}, \\ \alpha_A = \frac{u_A - u_K}{u_A + u_K}, \quad \alpha_K = -\alpha_A. \end{cases}$$

Hierin bedeuten  $u_K$  und  $u_A$  die Geschwindigkeiten (cm/sec) der positiven bzw. negativen Ionen bei einer Feldstärke von 1 Volt/cm.  $\alpha$  ist die Wiedervereinigungskonstante und

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0}{F} = \frac{\text{Dielektrizitätskonstante d. reinen Äthers}}{\text{Äquivalentladung der Ionen in Coulomb}} = 0,916 \cdot 10^{-10}.$$

Die Größen  $c_0$ ,  $c$ ,  $\lambda$ ,  $\delta$  und  $\alpha$  berechnen sich aus  $u$ ,  $\alpha$  und  $\epsilon$  in der angegebenen Weise.

Für die weitere Betrachtung ist die Konstante der Abhängigkeit der Gesamtspannung  $\psi$  zwischen den Elektroden von der Stromdichte  $J$  erforderlich. Nach den Berechnungen des Hrn. Mie ist diese Abhängigkeit durch die Formel

$$\psi = RJ \left( 1 + \frac{C_A + C_K}{2} \frac{J}{J_m} \right)$$

gegeben.  $C_A$  und  $C_K$  sind zwei Konstanten, deren Bedeutung uns hier aber nicht interessiert, da das Glied, in dem sie vorkommen, fortfällt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist nämlich  $J/J_m$  ( $J_m$  = Sättigungsstromstärke) ein sehr kleiner Bruch, und damit auch der Ausdruck  $\frac{C_A + C_K}{2} \frac{J}{J_m}$ , da  $\frac{C_A + C_K}{2}$  z. B. für Luft etwa den Wert 1,04 hat. Es bleibt also für die Spannung

$$(2) \quad \psi = RJ$$

und dies entspricht auch der Forderung des Ohmschen Gesetzes.

Durch Kombination der beiden Formeln (1) und (2) erhält man nun die Feldstärke  $E_K$  in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtspannung zwischen den Elektroden zu

$$(3) \quad E_K = \frac{\Psi}{2A} \sqrt{c_{0K}}.$$

Es bleibt nun noch übrig, für verschiedene Gase den Wert  $\sqrt{c_{0K}}$  auszurechnen. Zunächst für Luft.

Es ist für Luft

$$u_A = 1,85 \text{ cm/sec}, \quad u_K = 1,34 \text{ cm/sec}, \quad \alpha = 0,98 \cdot 10^{18}.$$

Setzt man diese Werte in die Formeln (1a) ein, so erhält man

$$\sqrt{c_{0K}} = 2,74$$

und

$$(4) \quad E_K = \frac{\Psi}{2A} 2,74.$$

Was bedeutet nun diese Formel?  $\Psi/2A$  gibt die Feldstärke für ein gleichförmiges Feld an, ein statisches Feld, in dem sich keine Ionen befinden.

Die Formel besagt also: Bringe ich in ein statisches Feld zwischen zwei Platten, dessen Stärke durch den Ausdruck  $\Psi/2A$  gegeben ist, so viel Ionen hinein, daß die Stromstärke im Gase weit von der Sättigungsstromstärke entfernt ist, so wächst dadurch die Feldstärke an der Kathode um das 2,74 fache. Daraus folgt unmittelbar der Schluß, daß der 2,74<sup>te</sup> Teil der Gesamtspannung im statischen Zustande genügt, um im dynamischen Zustande an der Kathode dieselbe Feldstärke zu haben.

Die Konstante 2,74 ist also der Quotient der Spannung im statischen Zustand und der Spannung, die im stark ionisierten Gase an der Kathode dieselbe Feldstärke hervorruft.

Die Anwendung dieses theoretischen Resultates auf die experimentellen Ergebnisse gestaltet sich sehr einfach.

Zwischen zwei Elektroden tritt in einem Gase Funkenentladung ein, wenn die Gesamtspannung zwischen den Elektroden so groß geworden ist, daß an der Kathode Ionisierung durch Ionenstoß eintreten kann, d. h. also, sobald an der Kathode eine bestimmte Feldstärke erreicht ist. Nach der obigen Theorie kann man an der Kathode bei einer 2,74 mal

kleineren Gesamtspannung dieselbe Feldstärke erreichen, wenn man nur genügend viel fremde Ionen in das Feld hineinbringt. Dieses besorgen die Kathodenstrahlen. Es muß also nach dieser Theorie der Quotient aus dem Funkenpotential ohne und mit Bestrahlung gleich 2,74 sein. Der experimentell gefundene Wert ist 2,3, also etwas zu klein.

Ehe diese Differenz einer kurzen Betrachtung unterzogen wird, sollen jetzt die Quotienten für Kohlensäure und Wasserstoff ausgerechnet werden.

Für Kohlensäure ist

$$u_A = 0,81, \quad u_K = 0,76, \quad \alpha = 0,98 \cdot 10^{18},$$

dasselbe wie für Luft. Für Wasserstoff

$$u_A = 7,95, \quad u_K = 6,70, \quad \alpha = 0,85 \cdot 10^{18}.$$

Werden diese Werte in (1a) eingesetzt, so ergeben sich die Quotienten für

Kohlensäure = 1,96,

Wasserstoff = 5,09.

In Tab. 14 sind die experimentell gefundenen und theoretisch berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 18.

	Quotienten $Q$	
	theoretisch ber.	experimentell gefunden
Kohlensäure . . . .	1,96	2,0
Luft . . . . .	2,74	2,3
Wasserstoff . . . .	5,09	3,1

Die Werte für Kohlensäure stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Für Luft und Wasserstoff sind die experimentell gefundenen Daten kleiner als die theoretisch berechneten, und zwar nimmt die Abweichung mit abnehmendem Atomgewicht zu. Diese Abweichungen erklären sich vermutlich durch die Vorgänge an der Kathode. Die Theorie setzt voraus, daß an der Metallfläche selbst keine Ionen entstehen. Die Bedingung ist hier nicht erfüllt; denn in der Nähe des Funkenpotentials werden durch den Stoß der positiven Ionen

an der Kathodenoberfläche zahlreiche neue Ionen gebildet, die den theoretisch berechneten Feldverlauf variieren. Das Feld wird geschwächt, und um so mehr, je beweglicher diese Ionen sind. Eventuell können auch Wirbelbewegungen im Gase, die die Theorie ebenfalls ausschließt, das starke Feld an der Kathode schwächen.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. Durch Bestrahlung oder präziser durch Ionisierung einer Funkenstrecke wird das Funkenpotential stets herabgesetzt.
2. Die Herabsetzung ist um so größer, je stärker die Ionisation ist, jedoch überschreitet sie einen bestimmten Grenzwert nicht.
3. Dieser Grenzwert wird dann erreicht, wenn die Ionisation so stark ist, daß in dem Meßbereiche die Stromstärke in der Funkenstrecke sehr weit von der Sättigungsstromstärke entfernt ist.
4. Die Grenzwerte sind für verschiedene Gase verschieden; die Herabsetzung geht bei einer Funkenstrecke zwischen Platten in Kohlensäure bis auf  $\frac{1}{2}$ , in Luft bis auf  $\frac{1}{2,3}$  und in Wasserstoff bis auf etwa  $\frac{1}{3}$ .
5. Die Herabsetzung ist für kleinere Funken unabhängig von der Funkenlänge und vom Elektrodenmaterial.

(Eingegangen 8. September 1907.)

# 8. Der Peltiereffekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer zwischen $0^{\circ}$ und $560^{\circ}$ C.; von Paul Cermak.

(Auszug aus den Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. zu Wien, Abt. IIa. 116. p. 657. 1907.)

Lecher<sup>1)</sup> hat ein thermoelektrisches Kalorimeter angegeben, das es ermöglicht, die Peltiereffekte der verschiedenen Metalle innerhalb weiter Temperaturgrenzen ihrem absoluten Werte nach zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse gezeigt werden, die für die Metallkombinationen Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer zwischen  $0^{\circ}$  und  $560^{\circ}$  C. erhalten wurden.

Das benutzte Kalorimeter zeigt nur unwesentliche Abweichungen von jenem, das Lecher bei seinen Untersuchungen verwendet hat. Es bestand aus zehn hintereinander geschalteten Thermoelementen, die in einem Kreise von etwa 1 cm Durchmesser angeordnet waren. Die Fig. 1 zeigt einen Durchschnitt durch das im elektrischen Ofen befindliche Kalorimeter.

Von den zehn Thermoelementen sind in der Figur nur zwei gezeichnet, ihre Lötstellen befinden sich bei  $N_1, N_2; T_1, T_2$ . Von zwei oberen Lötstellen  $N$  führen Kupferdrähte zu einem Edelmannschen Drehspulengalvanometer mit objektiver Ablesung. Die unteren Lötstellen tauchen in die Kalorimeterflüssigkeit  $B$ , die sich in dem eprouvettenartigen Glasgefäße  $E$  befindet. Als Flüssigkeit wurde bis  $150^{\circ}$  C. Petroleum, bis  $300^{\circ}$  Reten, darüber Chrysen verwendet. In das Innere ragten

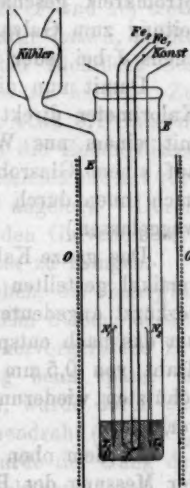


Fig. 1.

1) E. Lecher, Wiener Ber. 115. Abt. IIa. p. 1506. 1906.

die zur Bestimmung des Peltiereffektes dienenden, in der Figur stark gezeichneten Metalldrähte. Der Eisendraht  $Fe_1$  war mit dem gleichstarken Konstantendrahte *Konst.* hart verlötet. An beide waren außerhalb des elektrischen Ofens Kupferdrähte gelötet, die zu einer Akkumulatorenbatterie (4 Volt) führten. Derselbe Stromkreis enthielt noch ein Ampèremeter, Regulierwiderstände und einen Stromwender. Der Eisendraht  $Fe_2$ , das daran hart angelötete Konstantandrähtchen  $J$  (0,06 mm Durchmesser und ca. 1 cm Länge), das ganz in die Kalorimeterflüssigkeit taucht, und der Eisendraht  $Fe_1$  bildeten mit der obigen Akkumulatorenbatterie einen zweiten Alternationsstromkreis; mit diesem wurde durch den von einem bekannten Strome im dünnen Drähtchen  $J$  hervorgebrachten Jouleeffekte das Kalorimeter zu jeder Messung geeicht. Ein in diesen Stromkreis geschalteter Normalwiderstand und eine Zweigleitung zum Galvanometer ließen den Widerstand des Drähtchens  $J$  bei jeder Temperatur bestimmen.

Damit nun die Drähte  $Fe_1$ ,  $Fe_2$  und *Konst.* niemals das Kalorimeter direkt berührten, waren die Thermoelementchen mit einem aus Wasserglas und Mennige hergestellten Kitt auf einem Glasrohre befestigt und nach außen sowohl wie nach innen durch weitere Glasröhren geschützt. (In der Figur weggelassen.)

Das ganze Kalorimeter befand sich in einem 65 cm langen, vertikal gestellten elektrischen Ofen, der in der Figur bei 0 verkürzt angedeutet ist. Er bestand aus einem Messingrohre, um das nach entsprechender Isolation mit Asbestpappe Nickeldraht von 0,5 mm Dicke bifilar gewickelt war; nach außen schützten wiederum Asbestschichten vor zur großem Wärmeverluste.

An dem oben erwähnten Thermoelemente  $Fe_1$ -*Konst.*, das der Messung des Peltiereffektes diente, war noch eine Zweigleitung zum Galvanometer angebracht. Außerdem war ein zweites, aus genau gleichen Drähten hergestelltes Thermoelement, das auch zum Galvanometer geschaltet werden konnte, in einem zweiten elektrischen Ofen eingebettet, der ein bis 550° C. geeichtes Quecksilberthermometer enthielt. Mit diesen beiden Anordnungen konnte leicht die Temperatur im Kalorimeter gemessen werden. Den steten Ausgleich der Temperatur



in der Kalorimeterflüssigkeit bewirkte eine magnetische Rührvorrichtung, die in der Figur nicht eingezeichnet ist.

Bei der Bestimmung des Peltiereffektes Nickel-Kupfer blieb die Anordnung genau dieselbe, nur wurden statt der Eisen- und Konstantandrähte Nickel- und Kupferdrähte benutzt. Nur das Konstantandrähtchen  $J$  wurde in der gleichen oben ausgeführten Weise benutzt.

#### Durchführung der Messungen.

Vor jedem Versuche wurde die Temperatur in der Kalorimeterflüssigkeit bestimmt. Dann wurde der Widerstand des kleinen Konstantandrähtchens  $J$  bestimmt. War dies geschehen, so wurden die zehn Thermoelementchen des Kalorimeters dauernd mit dem Galvanometer verbunden. Da die oberen und unteren Enden der Thermosäule ( $F$  und  $N$ ) trotz aller Sorgfalt nie genau die gleiche Temperatur hatten, mußte eine Vorrichtung getroffen werden, um den Lichtfleck des Galvanometers im mittleren Skalenbereiche zu halten. Zu diesem Zwecke wurde der Widerstand von etwa 0,1 Ohm in die Galvanometerleitung geschaltet, und an die Enden dieses Widerstandes wurde ein Hilfsstromkreis (Beutelement mit vorgeschaltetem ca. 1000 Ohm-Widerstand) angelegt. Durch Änderung dieses Widerstandes gelang es, den Galvanometerausschlag auf eine beliebige Stelle der Skala zu bringen.

Nun wurde, um das Kalorimeter zu eichen, der *Jouleeffekt* während sechs halber Minuten bestimmt. Ein Strom, dessen Stärke so gewählt war, daß die von ihm hervorgerufene Erwärmung der Erwärmung bzw. Abkühlung beim später zu messenden Peltiereffekt ungefähr gleichkam, wurde durch das System Eisendraht-Konstantandrähtchen-Eisendraht ( $Fe_1-J-Fe_2$ ) geschickt. Vor und nach dem Versuche wurde der Gang des Galvanometerausschlages eine Zeitlang beobachtet und aus diesen Beobachtungen wurde eine Korrektur berechnet. Die Art der Messung war dabei dieselbe, wie sie Lecher<sup>1)</sup> angegeben hat. Dabei wurde der jeweilige Stand des Galvanometerausschlages alle halbe Minuten nach dem Schlage einer genau gehenden Pendeluhr abgelesen und verzeichnet.

1) E. Lecher, l. c. p. 1512.



Um mit dem jetzt geeichten Kalorimeter den *Peltiereffekt* zu messen, wurde ein bekannter Strom (ungefähr ein Ampère) durch das System Eisen-Konstantan ( $Fe_1$ -Konst.) geschickt und durch sechs halbe Minuten der bewirkte Galvanometerausschlag beobachtet. Auch hier wurde aus dem Gange des Ausschlages vor und nach der eigentlichen Messung eine Korrektur angebracht. Die Beobachtung wurde dann mit umgekehrter Stromrichtung wiederholt. Da die beiden Ausschläge nach entgegengesetzter Richtung erfolgten, erhielt man durch Addition ihrer korrigierten absoluten Beträge und Division durch zwei jenen Ausschlag, der dem Peltiereffekte der jeweiligen Stromstärke während sechs halber Minuten entsprach. Nun wurde nach der bekannten Formel  $0,239 \cdot i^2 w t$  der Wert des *Jouleeffektes* für 3 Minuten in Grammkalorien ausgerechnet. Entspricht diesem Werte  $A$  ein Ausschlag von  $a$  cm, so entsprechen den  $b$  cm Ausschlag, die beim Bestimmen des *Peltiereffektes* während dreier Minuten gefunden wurden,  $B = A b / a$  Grammkalorien. Dividiert man  $B$  noch durch die Stromstärke (in Ampère) und die Sekundenzahl der Beobachtungszeit (180), so erhält man den *Wert des Peltiereffektes in Grammkalorien für ein Coulomb*. Zur Kontrolle wurden nach jeder Beobachtung noch einmal der Jouleeffekt und auch die Temperatur bestimmt.

#### Ergebnisse.

Die ersten Versuche über den Peltiereffekt Eisen-Konstantan wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und ergaben  $3,6 \cdot 10^{-2}$  Grammkalorien pro Sekunde. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von Lecher<sup>1)</sup> gefundenen  $3,4 \cdot 10^{-2}$ , zumal die von mir benutzte Eisensorte anderer Provenienz war.

Die folgenden zwei Tabellen enthalten die Ergebnisse: die erste für Eisen-Konstantan, die zweite für Nickel-Kupfer. Bei Zimmertemperatur wurden je zehn Beobachtungen gemacht, bei den höheren Temperaturen mußten meist mehr Beobachtungen gemacht werden, unter denen für die Tabelle jene ausgewählt worden sind, die um höchstens  $\pm 5^\circ C.$  von der angegebenen Durchschnittstemperatur abwichen.

1) E. Lecher, l. c. p. 1520.

Bei 0° C. befand sich das Glasgefäß, das das Kalorimeter enthielt (Fig. 1, E), in schmelzendem Schnee, sonst immer im elektrischen Ofen. Dieser wurde bis zu Temperaturen von 160° mit dem Gleichstrom der Hausbatterie (30 Akkumulatoren), bei höheren Temperaturen mit dem Wechselstrom der städtischen Leitung geheizt. Da letztere oft größeren Schwankungen unterworfen ist, kann er wohl die etwas größeren Abweichungen der einzelnen Werte bei höheren Temperaturen mitverursacht haben.

## Eisen-Konstantan.

Temperatur in ° C. }	0	20	130	240	320	560
	2,95	3,71	4,11	6,08	7,11	11,9
	3,06	3,63	4,65	5,97	8,40	13,1
	2,98	3,70	4,63	6,16	7,91	12,2
Einzelne	3,04	3,64	5,24	6,84	9,02	11,7
Werte	3,06	3,40	4,47	6,21	8,70	12,4
in Gramm-	3,11	3,65	4,89	6,52	7,76	11,6
kalorien . 10 <sup>-8</sup>	2,99	3,74	4,83	6,29	7,96	13,8
	3,89	3,70	4,48	5,88	8,03	12,9
	2,89	3,71	4,87	5,98	8,80	12,6
	3,03	3,60	4,36	6,43	8,00	12,8
Mittelwerte:	3,1	3,6	4,5	6,2	8,2	12,5

## Nickel-Kupfer.

Temperatur in ° C. }	19	95	235	290	340	445
	2,04	2,23	2,53	2,07	1,97	2,27
	2,08	2,12	2,38	1,94	1,84	2,42
	2,05	2,27	2,49	2,13	1,92	2,35
Einzelne	1,70	2,09	2,29	2,15	2,07	2,42
Werte	1,83	2,18	2,52	1,98	1,82	2,29
in Gramm-	1,98	2,14	2,45	2,06	1,88	2,38
kalorien . 10 <sup>-8</sup>	1,87	2,08	2,41	2,22	1,96	2,46
	1,83	2,26	2,53	2,02	1,94	2,50
	2,00	2,13	2,49	1,99	1,85	2,35
	1,81	2,07	2,44	2,08	1,87	2,41
Mittelwerte:	1,92	2,15	2,45	2,06	1,91	2,38

Um ein Bild der Abhängigkeit des Peltiereffektes von der Temperatur zu erhalten, wurden die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei als Einheit der Abszisse  $100^{\circ}\text{C.}$ , als Einheit der Ordinate  $10^{-3}$  Grammkalorien genommen wurden.

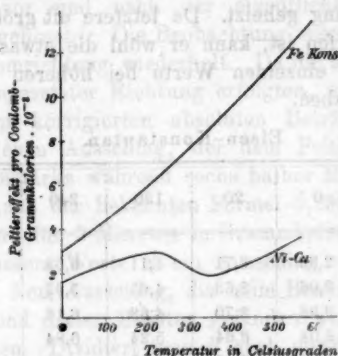


Fig. 2.

Die Kurve für Eisen-Konstantan weicht ziemlich stark ab von jener, die Bausenwein<sup>1)</sup> angegeben hat; doch erklärt sich die Abweichung aus der geringeren Zuverlässigkeit seiner Methode. Die Kurve für Nickel-Kupfer zeigt gute Übereinstimmung mit der von Rziha<sup>2)</sup> gefundenen.

Prag, Deutsche Universität.

1) E. Bausenwein, Wiener Ber. 114. Abt. IIa. p. 1632. 1905.

2) K. Rziha, Wiener Ber. 116. Abt. IIa. p. 715. 1907.

(Eingegangen 9. September 1907.)

**9. Über den Durchgang des Lichtes  
durch eine planparallele inhomogene Schicht;  
von P. Boedke.**

1. Das Problem des Lichtdurchgangs durch inhomogene Körper ist vielfach behandelt worden. Doch fast immer wurde nur die Form der Lichtstrahlen bestimmt, die Frage nach den Intensitätsverhältnissen dagegen nicht berührt. Erst neuerlich hat Hr. Schlick anknüpfend an frühere Untersuchungen von Lord Rayleigh das Problem auch von dieser Seite aus betrachtet und die Reflexionen bestimmt, die im Innern einer planparallelen inhomogenen Schicht auftreten.<sup>1)</sup> Er verfährt hierbei in der Weise, daß er die Maxwellschen Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes für diesen Fall, also bei variabler Dielektrizitätskonstante wirklich streng integriert. Doch verweist Hr. Schlick auch noch auf ein anderes Verfahren, wie es früher bei der Bestimmung der Lichtbahnen in inhomogenen Medien ganz allgemein benutzt wurde. Man kann sich nämlich das inhomogene Medium zunächst aus sehr vielen sehr dünnen homogenen Schichten zusammengesetzt denken, für diese homogenen Schichten das Problem lösen und dann versuchen, durch Grenzübergang die gewünschten Resultate für das inhomogene Medium abzuleiten. Hr. Schlick erklärt nun diese indirekte Behandlung des Problems als zwar für die Anschauung bequem, jedoch als zur Durchführung der Rechnung nicht geeignet. In der Tat sind die Vorzüge der direkten Integration der Feldgleichungen einleuchtend. Indessen ist auch der andere Weg gangbar und gewährt eben wegen seiner Anschaulichkeit wieder andere Vorteile. Im folgenden soll deshalb versucht werden, die Schlickschen Resultate auf die beschriebene Weise herzuleiten. Wir be-

1) Moritz Schlick, Über die Reflexion des Lichtes in einer inhomogenen Schicht. Berliner Diss. 1904.

schränken uns dabei von vornherein auf den auch von Hrn. Schlick allein betrachteten Fall einer planparallelen inhomogenen Schicht, in der die Dielektrizitätskonstante zudem nur in der zu den Grenzebenen der Schicht normalen Richtung stetig variabel sein möge. Von Dispersion und Absorption wird abgesehen, die elektrische Leitfähigkeit gleich Null angenommen. Die einfallende Lichtwelle sei als eben und homogen mit der Frequenz  $n$  vorausgesetzt.

Die Durchführung des angegebenen Gedankens im einzelnen unterscheidet sich wesentlich von dem sonst angewandten Verfahren. Das Problem des Lichtdurchgangs durch einen Satz planparalleler Platten wird wohl immer so behandelt, daß man einen einzelnen Strahl des im ganzen reflektierten oder durchgelassenen Lichtes betrachtet und sich ihn entstanden denkt aus Teilen der einfallenden Welle, die durch wiederholte Reflexionen an den Trennungsfächen in seine Richtung hineingelenkt werden. Durch Summation über alle diese Komponenten wird dann die Intensität des betreffenden Strahles gefunden.<sup>1)</sup> Demgegenüber werden wir folgendermaßen vorgehen. Unter Voraussetzung des Reflexions- und des Brechungsgesetzes übersieht man leicht, daß außer der im ganzen reflektierten und der im ganzen durchgelassenen Welle in jeder Platte des Systems noch zwei Wellen fortschreiten werden. Alle diese Wellen nehmen wir als von gleicher Natur wie die einfallende Welle, nur mit anderer Amplitude und Phase an. Diese vorläufig unbestimmten Konstanten werden dann durch die Aufstellung der Grenzbedingungen des elektromagnetischen Feldes erhalten. Daß auf diesem Wege die gleichen Resultate wie bei jenem summarischen Verfahren gefunden werden, habe ich für den Fall *einer* Platte an anderer Stelle gezeigt.<sup>2)</sup> Die dort abgeleiteten Bedingungen lassen sich ohne weiteres auf den gegenwärtigen Fall eines Systems planer homogener Schichten übertragen. Die Gleichungsgruppen, welche sich so ergeben, sind zwar im allgemeinen unbequem zu handhaben, lassen jedoch den Grenzübergang zu unendlich vielen unend-

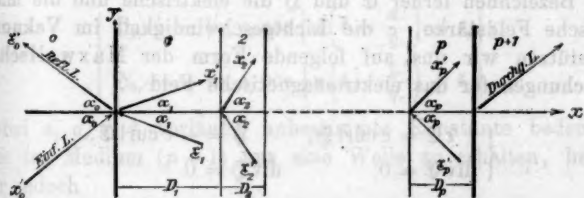
1) Vgl. z. B. F. Neumann, Vorlesungen über theoretische Optik, p. 33, 145. Leipzig 1885.

2) Vgl. eine demnächst im Arch. d. Math. u. Physik erscheinende Mitteilung.

lich dünnen Schichten zu, und führen so zu den gewünschten Resultaten.

2. Die zu betrachtende inhomogene Schicht denke man sich aus  $p$  homogenen zwischen parallelen Ebenen liegenden Schichten zusammengesetzt. Die auf eine beliebige dieser letzteren Schichten bezogenen Größen bezeichnen wir durch den Index  $r$ , der gleichzeitig auch auf diejenige Grenzebene der betreffenden Schicht bezogen werde, welche dem einfallenden Lichte zugewendet ist. So seien die einzelnen Schichtdicken  $D_r$ , die bezüglichen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$ , die Lichtgeschwindigkeiten  $q_r$ . Durch den Index 0 werde auf das Medium auf der Seite des einfallenden Lichtes, durch den Index  $(p+1)$  auf das diesem gleiche Medium jenseits der Schicht hingedeutet.

Die Normale zu den Grenzebenen der Schicht machen wir zur  $x$ -Achse eines rechtshändigen orthogonalen Koordinatensystems. Dessen  $(xy)$ -Ebene falle mit der Einfallsebene des Lichtes, die gleichzeitig Zeichnungsebene sei, zusammen. Die  $z$ -Achse sei normal zur Zeichnungsebene dem Beschauer zugewendet, der Anfangspunkt  $O$  des Systems liege in der



Grenzebene zwischen den Medien 0 und 1. Wir nehmen in jedem der  $p$  homogenen Medien zwei Wellen an, dazu eine im ganzen reflektierte und eine im ganzen durchgelassene Welle. Die Fortschreitungsrichtungen aller dieser Wellen ergeben sich aus dem Reflexions- und dem Brechungsgesetz. Sie seien  $x$ -Achsen in Koordinatensystemen  $(x'_r, y'_r, z'_r)$  und  $(x''_r, y''_r, z''_r)$ , deren  $z$ -Achsen der  $z$ -Achse des ungestrichenen Systems parallel seien. Der Nullpunkt des auf die im ganzen reflektierte Welle bezogenen Systems falle mit  $O$  zusammen, die übrigen Anfangspunkte seien in die Schnittpunkte der

$x$ -Achse des ungestrichenen Systems mit derjenigen Grenzebene der einzelnen Schichten verlegt, die dem einfallenden Lichte zugewendet ist.

Der Einfallswinkel sei  $\alpha_0$ , die bezüglichen Brechungswinkel in den einzelnen Schichten seien  $\alpha_r$ . Dann ist nach dem Brechungsgesetz

$$(1) \quad \begin{cases} \alpha_{p+1} = \alpha_0, \\ \sqrt{\epsilon_r} \sin \alpha_r = \sqrt{\epsilon_0} \sin \alpha_0. \end{cases}$$

Setzt man zur Abkürzung

$$(2) \quad \begin{cases} \sum_{\mu=1}^{r-1} D_{\mu} = D_r, \\ D_0 = 0, \quad D_1 = 0, \end{cases}$$

so bestehen die folgenden geometrischen Beziehungen:

$$(3) \quad \begin{cases} x_r' = (x - D_r) \cos \alpha_r + y \sin \alpha_r, \\ x_r' = -(x - D_r) \cos \alpha_r + y \sin \alpha_r. \end{cases}$$

Bezeichnen ferner  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  die elektrische und die magnetische Feldstärke,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, so stützen wir uns auf folgende Form der Maxwell'schen Gleichungen für das elektromagnetische Feld

$$(4) \quad \begin{cases} \text{rot } \mathfrak{E} = c \text{ curl } \mathfrak{H}, & \mathfrak{H} = -c \text{ curl } \mathfrak{E}, \\ \text{div } \mathfrak{E} = 0, & \text{div } \mathfrak{H} = 0. \end{cases}$$

Die zugehörigen Grenzbedingungen werden wir erst weiter unten einführen.

3. Wir wenden uns nunmehr zu dem eigentlichen Ansatz unseres Problems. Der allgemeine Fall beliebig homogenen Lichts läßt sich dekomponieren, indem man die einfallende Welle in zwei andere Wellen zerlegt, von denen die eine in der Einfallsebene, die zweite senkrecht dazu polarisiert ist. Diese beiden Fälle betrachten wir gesondert und beginnen mit dem Fall, daß das Licht in der Einfallsebene polarisiert ist. Es bedeute  $t$  die Zeit. Dann nehmen wir die einfallende Welle in der Form



$$(5) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_{x_0'} = 0, \\ \mathcal{E}_{y_0'} = 0, \\ \mathcal{E}_{z_0'} = a_0 \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_0'}{q_0} \right) + s_0 \right\}, \\ \mathfrak{H}_{x_0'} = 0, \\ \mathfrak{H}_{y_0'} = -\sqrt{\varepsilon_0} a_0 \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_0'}{q_0} \right) + s_0 \right\}, \\ \mathfrak{H}_{z_0'} = 0 \end{cases}$$

an. Die im ganzen reflektierte, die im ganzen durchgelassene und je die beiden Wellen in den einzelnen Schichten setzen wir nun in der gleichen Form wie die einfallende Welle an. Wir geben dabei nur die nicht verschwindenden Komponenten an und setzen in der  $z$ -Richtung gleich die ungestrichenen für die gestrichenen Größen ein, was gestattet ist, da diese Richtungen parallel sind. Alle genannten Wellen sind im folgenden Ansatz enthalten:

$$(6) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_{x_r} = a_r \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_r'}{q_r} \right) + s_r \right\}, \\ \mathcal{E}_{y_r} = a_r \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_r'}{q_r} \right) + s_r \right\}; \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{cases} \mathfrak{H}_{y_r} = -\sqrt{\varepsilon_r} a_r \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_r'}{q_r} \right) + s_r \right\}, \\ \mathfrak{H}_{z_r} = -\sqrt{\varepsilon_r} a_r \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_r'}{q_r} \right) + s_r \right\}, \end{cases}$$

wobei  $a$ ,  $a$ ,  $s$ ,  $s$  vorläufig unbestimmte Konstante bedeuten. Um im Medium  $(p+1)$  nur eine Welle zu erhalten, haben wir jedoch

$$a_{p+1} = 0$$

anzunehmen.

Durch die Ansätze (5), (6), (7) werden die Bedingungen (4) im Inneren des Feldes jedenfalls befriedigt. Es handelt sich nun weiter darum, zu zeigen, daß die willkürlichen Konstanten zur Erfüllung der Grenzbedingungen ausreichen. Diese verlangen den stetigen Übergang der tangentiellen Komponenten der Feldintensitäten an der Grenzfläche zweier Medien, fordern also für unseren Fall für  $x = A_{r+1}$

$$(8) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_{x_r} + \mathcal{E}_{y_r} = \mathcal{E}_{x_{r+1}} + \mathcal{E}_{y_{r+1}}, \\ \mathfrak{H}_{y_r} + \mathfrak{H}_{z_r} = \mathfrak{H}_{y_{r+1}} + \mathfrak{H}_{z_{r+1}}. \end{cases}$$

Um diese Gleichungen weiter zu verwerten, müssen zunächst aus (7) die Komponenten der magnetischen Feldstärke im ungestrichenen System berechnet werden. Setzt man danach noch zur Abkürzung

$$(8a) \quad n \left( t - \frac{y \sin \alpha_r}{q_r} \right) = \eta, \\ \frac{n D_r \cos \alpha_r}{q_r} = \varphi_r,$$

und beachtet (1), so folgt aus (3), (6), (7), (8)

$$(9) \quad \begin{cases} a_r \cos(\eta + s_r - \varphi_r) + a_r \cos(\eta + \bar{s}_r + \varphi_r) \\ \quad = a_{r+1} \cos(\eta + s_{r+1}) + a_{r+1} \cos(\eta + \bar{s}_{r+1}), \\ \cot \alpha_r \{ a_r \cos(\eta + s_r - \varphi_r) - a_r \cos(\eta + \bar{s}_r + \varphi_r) \} \\ \quad = \cot \alpha_{r+1} \{ a_{r+1} \cos(\eta + s_{r+1}) - a_{r+1} \cos(\eta + \bar{s}_{r+1}) \}. \end{cases}$$

In diesen Gleichungen lösen wir die Kosinus so auf, daß  $\eta$  von dem Argument abgetrennt wird. Dadurch werden die Gleichungen linear und homogen in bezug auf  $\sin \eta$  und  $\cos \eta$ . Da  $\eta$  aber beliebig variabel ist, so können die Beziehungen nur bestehen, falls die Koeffizienten von  $\sin \eta$  und  $\cos \eta$  auf beiden Seiten einzeln einander gleich sind. Infolge dieser Überlegung zerfällt jede der Gleichungen (9) in zwei andere. Dadurch ergeben sich für alle  $(p+1)$  Grenzflächen im ganzen  $4(p+1)$  Gleichungen. Wir hatten aber in jeder der  $p$  Schichten zwei Wellen, dazu die im ganzen reflektierte und die im ganzen durchgelassene Welle mit je zwei also im ganzen mit  $4(p+1)$  willkürlichen Konstanten angenommen. Diese Konstanten werden sonach durch die infolge der Grenzbedingungen sich ergebenden Gleichungen gerade bestimmt. Die aus (9) abzuleitenden Gleichungen lauten:

$$(10) \quad \begin{cases} a_r \cos(s_r - \varphi_r) + a_r \cos(\bar{s}_r + \varphi_r) \\ \quad = a_{r+1} \cos s_{r+1} + a_{r+1} \cos \bar{s}_{r+1}, \\ a_r \sin(s_r - \varphi_r) + a_r \sin(\bar{s}_r + \varphi_r) \\ \quad = a_{r+1} \sin s_{r+1} + a_{r+1} \sin \bar{s}_{r+1}, \\ \cot \alpha_r \{ a_r \cos(s_r - \varphi_r) - a_r \cos(\bar{s}_r + \varphi_r) \} \\ \quad = \cot \alpha_{r+1} \{ a_{r+1} \cos s_{r+1} - a_{r+1} \cos \bar{s}_{r+1} \}, \\ \cot \alpha_r \{ a_r \sin(s_r - \varphi_r) - a_r \sin(\bar{s}_r + \varphi_r) \} \\ \quad = \cot \alpha_{r+1} \{ a_{r+1} \sin s_{r+1} - a_{r+1} \sin \bar{s}_{r+1} \}. \end{cases}$$

4. Um die soeben abgeleiteten Gleichungen für späteren Gebrauch bequemer zu gestalten, seien die folgenden beiden komplexen Größen eingeführt:

$$(11) \quad \begin{cases} P_r = a_r e^{i\varphi_r} + a_r e^{i\varphi_r}, \\ Q_r = a_r e^{i\varphi_r} - a_r e^{i\varphi_r}. \end{cases}$$

Indem man in (10) die Kosinus und Sinus auflöst, ergibt sich leicht:

$$(12) \quad \begin{cases} P_{r+1} = P_r \cos \varphi_r - i Q_r \sin \varphi_r, \\ Q_{r+1} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{r+1}}{\operatorname{tg} \alpha_r} \{Q_r \cos \varphi_r - i P_r \sin \varphi_r\}. \end{cases}$$

Kann man aus (12)  $P$  und  $Q$  bestimmen, so erhält man danach aus (11) die Konstanten  $a$ ,  $\alpha$ ,  $s$ ,  $\beta$ .

5. Ohne auf die Berechnung der Intensität der verschiedenen Wellen aus (10) näher einzugehen, wollen wir doch eine bestätigende Probe auf die bisherigen Betrachtungen kurz anführen. Multipliziert man nämlich die erste und die dritte, die zweite und die vierte der Gleichungen (10) miteinander und addiert danach, so folgt:

$$\cot \alpha_r (a_r^2 - a_{r+1}^2) = \cot \alpha_{r+1} (a_{r+1}^2 - a_{r+2}^2) = \text{const.}$$

Durch diese Beziehung werden die Amplituden der Wellen in zwei beliebigen Schichten miteinander in Verbindung gebracht. So folgt z. B. für die Medien 0 und  $(p+1)$

$$a_0^2 + a_{p+1}^2 = a_0^2.$$

Diese Gleichung drückt aus, daß die Intensität der einfallenden Welle der Summe der Intensitäten der im ganzen reflektierten und der im ganzen durchgelassenen Welle gleich ist, und ist sonach evident.

6. Nachdem wir bisher nur in der Einfallsebene polarisiertes Licht betrachtet haben, wenden wir uns nunmehr zu dem Falle, daß das Licht senkrecht zu dieser Ebene polarisiert ist. Die nicht verschwindenden Komponenten der Feldintensitäten der einfallenden Welle seien in der die Gleichungen (4) erfüllenden Form

$$(12a) \quad \begin{cases} \mathcal{E}_{y_0'} = \frac{a_0}{V_{s_0}} \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_0'}{q_0} \right) + s_0 \right\}, \\ \mathcal{H}_{x_0} = a_0 \cos \left\{ n \left( t - \frac{x_0'}{q_0} \right) + s_0 \right\} \end{cases}$$

angenommen. Die weiteren Ansätze geschehen ganz analog dem vorigen Fall. Man kommt so zu Gleichungen, die vollständig den Gleichungen (9), (10) entsprechen. Die beiden ersten Gleichungen in (9) bzw. (10) bleiben direkt bestehen und in den beiden letzten Gleichungen ist nur die Substitution

$$\cot \alpha_r \parallel \sin 2 \alpha_r$$

zu vollziehen. Da also die leitenden Gedanken bei der Herleitung genau die gleichen bleiben und die eben gemachte Angabe für alle im folgenden zu ziehenden Schlüsse ausreicht, so beschränken wir uns darauf, gleich das Endresultat in der Form der Gleichungen (12) anzugeben, wobei wir zur Unterscheidung zu den dort vorkommenden Größen  $P$  und  $Q$  nur andere Lettern anwenden. Es wird

$$(13) \quad \begin{cases} \mathfrak{P}_{r+1} = \mathfrak{P}_r \cos \varphi_r - i \mathfrak{Q}_r \sin \varphi_r, \\ \mathfrak{Q}_{r+1} = \frac{\sin 2 \alpha_r}{\sin 2 \alpha_{r+1}} \{ \mathfrak{Q}_r \cos \varphi_r - i \mathfrak{P}_r \sin \varphi_r \}. \end{cases}$$

7. Wir sind jetzt dazu vorbereitet, den Übergang zu einem inhomogenen Medium vollziehen zu können. Auch hier betrachten wir zuerst allein den Fall, daß das Licht in der Einfallsebene polarisiert ist.

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß in jedem Punkte der inhomogenen Schicht Reflexionen stattfinden. Es hat sonach keine physikalische Bedeutung, von einer bestimmten in der Schicht sich fortpflanzenden Welle zu reden; denn eine solche müßte, wenn sie auch nur unendlich wenig fortschreitet, sofort Amplitude und Phase ändern. Wir unterlassen deswegen von jetzt ab die Unterscheidung zweier Wellen in jeder Schicht — einer reflektierten und einer gebrochenen — und ziehen die Komponenten der Feldstärken in (6) und (7) in ihre Resultante zusammen. Für diese Resultierende in einem beliebigen Punkte der Schicht unterdrücken wir gleichzeitig den Index  $r$  und erhalten so:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_z &= \mathfrak{E}_x + \mathfrak{E}_y, \\ \mathfrak{H}_x &= -\sin \alpha \{ \mathfrak{H}_{y'} + \mathfrak{H}_{y''} \}, \\ \mathfrak{H}_y &= -\cos \alpha \{ \mathfrak{H}_{y'} - \mathfrak{H}_{y''} \}. \end{aligned}$$

Unter Beachtung von (3), (8a), (11) gehen diese Beziehungen über in

$$(14) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = P e^{i\eta}, \\ \mathfrak{H}_x = \sqrt{\epsilon_0} \sin \alpha_0 P e^{i\eta}, \\ \mathfrak{H}_y = \sqrt{\epsilon} \cos \alpha Q e^{i\eta}. \end{cases}$$

Dabei sind die Feldstärken natürlich nur dem reellen Teil der rechts stehenden komplexen Größen gleich zu setzen.

8. Die Größen  $P$  und  $Q$  sind im Falle eines inhomogenen Mediums als Funktionen von  $x$  und den Konstanten des Anfangszustandes anzusehen. Sie werden durch Differentialgleichungen bestimmt, die wir aus (12) herzuleiten haben. Zu diesem Zwecke setzen wir

$$P_{r+1} = P + P' dx,$$

$$Q_{r+1} = Q + Q' dx,$$

$$q_r = \frac{n \cos \alpha}{q} dx,$$

$$\alpha_{r+1} = \alpha + \alpha' dx,$$

$$\alpha' = -\frac{\epsilon' \operatorname{tg} \alpha}{2s},$$

wobei die gestrichenen Größen die Ableitungen nach  $x$  bezeichnen und  $s$  als gegebene Funktion von  $x$  angenommen wird. Es folgt nach Einführung dieser Werte in (12)

$$(15) \quad \begin{aligned} P' &= -\frac{i n \cos \alpha \sqrt{s}}{c} Q, \\ Q' &= \frac{\alpha'}{\sin \alpha \cos \alpha} Q - \frac{i n \cos \alpha \sqrt{s}}{c} P. \end{aligned}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen noch einmal nach  $x$  differenzieren, können wir  $Q$  und  $Q'$  durch  $P$  und seine Ableitungen ausdrücken und diese Werte in die zweite Gleichung einsetzen. Dadurch folgt für  $P$  die Differentialgleichung

$$P'' + \frac{n^2 s \cos^2 \alpha}{c^2} P = 0$$

oder, wenn wir noch (1) beachten,

$$(16) \quad P'' + \left\{ \frac{n^2 s}{c^2} - \frac{n^2 \epsilon_0 \sin^2 \alpha_0}{c^2} \right\} P = 0.$$

Aus dieser Gleichung ist  $P$  als Funktion von  $x$  zu ermitteln und mit den gehörigen Integrationskonstanten versehen in (14) einzusetzen. Diese letzteren Konstanten werden dann aus den Grenzbedingungen an den Grenzflächen  $r=1$  und  $r=p+1$

erhalten. Die entsprechende Differentialgleichung für  $Q$  brauchen wir nicht erst herzuleiten, da diese Größe infolge (15) in der letzten der Gleichungen (14) mit Hilfe von  $P'$  ersetzt werden kann.

9. Wir erledigen weiter kurz den Fall, daß das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Durch Zusammenziehen der Komponenten der Feldstärken ergibt sich hier die Resultante

$$\mathfrak{S}_z = \mathfrak{S}_z + \mathfrak{S}_z,$$

$$\mathfrak{E}_x = -\sin \alpha \{\mathfrak{E}_{y'} + \mathfrak{E}_{y''}\},$$

$$\mathfrak{E}_y = \cos \alpha \{\mathfrak{E}_{y'} - \mathfrak{E}_{y''}\}$$

oder wieder ganz wie oben

$$\mathfrak{S}_z = \mathfrak{P} e^{i\eta},$$

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{s}} \mathfrak{P} e^{i\eta},$$

$$\mathfrak{E}_y = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{s}} \mathfrak{D} e^{i\eta}.$$

Es ergibt sich hiernach aus (13) für  $\mathfrak{P}$  die Differentialgleichung

$$(17) \quad \mathfrak{P}'' + \left\{ \frac{n^2 s}{c^2} - \frac{n^2 \epsilon_0 \sin^2 \alpha_0}{c^2} \right\} \mathfrak{P} = \frac{s'}{s} \mathfrak{P}'.$$

Auch hier ist nicht nötig, die Differentialgleichung für  $\mathfrak{D}$  aufzustellen, da diese Größe durch die zu (15) analoge Beziehung mit Hilfe von  $\mathfrak{P}'$  eliminiert werden kann.

10. Vergleicht man (16), (17) mit den Gleichungen (7), (12), (23) der Schlickschen Arbeit, so zeigt sich, daß das von uns beabsichtigte Ziel erreicht ist; denn man erkennt leicht die bereits bestehende vollständige Übereinstimmung. Nur ist hier infolge der Voraussetzung des Brechungs- und des Reflexionsgesetzes die von Hrn. Schlick eingeführte willkürliche Konstante  $C$  schon bestimmt. Es erübrigt sich, durch den Ansatz der Grenzbedingungen noch die Integrationskonstanten der Gleichungen (16), (17) zusammen mit den Konstanten der im ganzen reflektierten und der im ganzen durchgelassenen Welle zu ermitteln, da wir hierbei genau das gleiche Verfahren, wie Hr. Schlick es anwendet, befolgen müßten.

Rixdorf, September 1907.

(Eingegangen 23. September 1907.)

## 10. Über den Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks;

von Edward C. Franklin.

Während des vergangenen Jahres sind von zwei unabhängigen Forschern<sup>1)</sup> Bestimmungen des Siedepunktes von flüssigem Ammoniak bei atmosphärischem Druck veröffentlicht worden, ohne dabei auf die früheren Arbeiten von Gibbs<sup>2)</sup> und von de Forcrand<sup>3)</sup> einzugehen.

Ich möchte hiermit auf dieses Versehen aufmerksam machen, aber auch besonders die Methoden und Ergebnisse von de Forcrand, Davies und Brill mit denen von Gibbs vergleichen, um womöglich ausfindig zu machen, warum die Angaben dieser Forscher so weit auseinander gehen.

Für den Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks bei 760 mm Druck haben die Herren de Forcrand, Gibbs, Davies bzw. Brill die Zahlen  $-32,5^{\circ}$ ,  $-33,46^{\circ}$ ,  $-33,5^{\circ}$  und  $-33,0^{\circ}$  gefunden.

Der Gibbssche Wert wurde durch ein sorgfältig ausgearbeitetes Verfahren erhalten, und deshalb wurde zurzeit der von ihm bestimmte Siedepunkt als richtig angesehen.

Der von Davies erlangte Wert, welcher praktisch mit dem Gibbsschen identisch ist, und der von Brill, welcher, wie man bemerken wird, einen halben Grad höher liegt, sind beide aus Dampfdruckmessungen interpoliert. Brill soll ferner sein Resultat durch direkte Bestimmungen des Siedepunktes der bei atmosphärischem Druck kochenden Flüssigkeit bestätigt haben.

Wir haben deshalb zwischen den Gibbsschen Angaben, welche durch die Messungen von Davies bestätigt werden,

1) B. Davies, Proc. Roy. Soc. 78. A. p. 41. 1906 und O. Brill, Ann. d. Phys. 21. p. 176. 1906.

2) H. D. Gibbs, Journ. Am. Chem. Soc. 27. p. 851. 1905.

3) de Forcrand, Ann. de chim. et phys. (7) 28. p. 537. 1903. Trotz eines sorgfältigen Durchsehens der Literatur hat auch Gibbs die Arbeit von de Forcrand übersehen.



den von de Forcrand und den übereinstimmenden direkten und aus Dampfdruck interpolierten Werten von Brill eine Wahl zu treffen, und zwar erlauben folgende Erwägungen einen Schluß aus diesen sich widersprechenden Ergebnissen zu ziehen.

Erstens machen wir auf die bekannte Tatsache aufmerksam, daß Dampfdruckbestimmungen durch die statische Methode<sup>1)</sup>, aus vielerlei schwer zu beherrschenden Gründen, sehr beträchtlichen Irrtümern unterworfen sind. Es wird deshalb der durch Interpolieren aus den Dampfspannungen abgeleitete Siedepunktswert nicht dasselbe Vertrauen beanspruchen können, wie der durch die direkte Methode bestimmte.

Zweitens ist es klar, daß die in der Nähe des Siedepunktes bestimmte Dampfdruckkurve des Ammoniaks entweder von dem einen oder dem anderen dieser Forscher irrtümlich gemessen wurde, wodurch beide zweifelhaft sind.

Wir sind also berechtigt, mit dem aus Dampfdruckbestimmungen hergeleiteten Siedepunkte des Ammoniaks uns nicht weiter zu beschäftigen und wenden uns nun den direkten Messungen de Forcrands, Gibbs' und Brills zu.

de Forcrand hat den Siedepunkt des Ammoniaks dadurch bestimmt, daß er einfach ein geprüftes Baudinsches Toluolthermometer in die in einem großen Probierröhrchen befindliche Flüssigkeit versenkte und das Sieden der Flüssigkeit durch Berührung der Röhre mit der Hand einführte. Daß es unmöglich ist, auch nur annähernd genaue Siedepunktbestimmungen durch direktes Eintauchen des Thermometers in die siedende Flüssigkeit auszuführen, ohne dabei auf besondere Vorsichtsmaßregeln zur Aufhebung des Überhitzens Rücksicht zu nehmen, ist eine wohlbekannte Tatsache. Das Resultat de Forcrands kann deswegen verworfen werden, weil er solche Vorsichtsmaßregeln bei seinen Experimenten einzuführen versäumt hat.

Über Brills augenscheinliche Bestätigung seiner Dampfdruckbestimmungen durch die direkten Messungen des Siedepunktes kann man sagen, daß die Anwesenheit von Platinfolie

1) Vgl. z. B. die Dampfdruckbestimmungen von Bunsen, Faraday, Regnault, Pictet und Blümke, über welche Gibbs l. c. schon referiert hat.

und Glasfäden die Überhitzung der Flüssigkeit nur dann völlig aufhebt, wenn dafür gesorgt wird, daß durch hinreichende Berührung zwischen Dampf und Flüssigkeit das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen eintritt. Brill erklärt nicht, auf welche Weise er seine Flüssigkeit erhitzt habe. Wenn die Wärme über eine große Fläche des Glasgefäßes zugeführt wurde, so scheint es in Anbetracht der starken Neigung des reinen flüssigen Ammoniaks sich zu überhitzen, sehr wahrscheinlich, daß seine Vorsichtsmaßregeln nicht genügend waren, die Überhitzung der Flüssigkeit gänzlich aufzuheben.

Noch eine Überlegung, welche zugunsten der Angaben von Gibbs gegenüber denen von de Forcrand und Brill spricht, ist die offenbare Unmöglichkeit zu erklären, wie eine Flüssigkeit, im Sieden gehalten durch die intensive Wärmezufuhr, wie es in dem Gibbsschen Apparat besorgt wurde, und umgeben von einem Gefäß, welches unmöglich eine niedrigere Temperatur als die Flüssigkeit haben kann, unterhalb ihres wahren Kochpunktes sieden kann. Selbstverständlich kann in einem offenen Gefäße, welches freien Luftzutritt gestattet und dabei den Zustand herbeiführt, wo die Oberfläche der Flüssigkeit nicht mehr mit ihrem gesättigten Dampfe das Gleichgewicht hält, die Flüssigkeit rasch verdampfen, nicht aber sieden und sich weit unter dem wahren Siedepunkt abkühlen, was aller Wahrscheinlichkeit nach bei den Versuchen von Regnault<sup>1)</sup> und Loir und Drion<sup>2)</sup> der Fall ist.

Der Verfasser hat sich nach sorgfältiger Durchsicht der Gibbsschen Arbeit davon überzeugt, daß alle Ursachen, die zu bedeutenden Irrtümern führen könnten, beseitigt wurden, und daß der damals festgesetzte Siedepunkt des Ammoniaks bis auf ein Zehntelgrad richtig ist.

California, Stanford University, Juni 1907.

1) V. Regnault, *Compt. rend.* 50. p. 1063. 1860.

2) A. Loir u. Ch. Drion, *Bull. soc. chim. Séances de 1858—60* p. 185. 1860. Vgl. de Forcrand, l. c. Auch der Verfasser hat oft Gelegenheit gehabt, dieses Phänomen zu beobachten.

(Eingegangen 29. August 1907.)

# **11. Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen; von E. Angerer.**

Hr. W. Wien entwickelt in seiner Arbeit „Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen“<sup>1)</sup> den Gedanken, es könnte die Wärmeentwicklung, die man bei der Absorption von Röntgenstrahlen und von (ultravioletter) Licht beobachtet, vielleicht zum Teil von dem Zerfall der Atome des bestrahlten Körpers herrühren. Denn wie bekannt emittieren die Körper, solange sie diesen Strahlen ausgesetzt sind, negative Elektrizität,  $\beta$ -Strahlen, deren Geschwindigkeit überdies von der Art und der Intensität der auslösenden Strahlung fast unabhängig ist.

Denselben Schluß zog, etwas später, H. A. Bumstead<sup>2)</sup>, anknüpfend an die modernen Anschauungen über den Zerfall der radioaktiven Elemente, die spontan  $\beta$ -Strahlen emittieren, und bei denen die Temperaturerhöhung nachweisbar ist. Er prüft seine Hypothese durch Versuche, denen folgende Idee zugrunde liegt:

Wenn die Wärmeentwicklung, die man an einem Metall beobachtet, welches Röntgenstrahlen absorbiert, zum Teil Absorptionswärme im gewöhnlichen Sinne ist, zum Teil aber aus der Atomenergie dieses Metalles stammt, dann ist es wahrscheinlich, daß dieser letztere Betrag bei verschiedenen Metallen ungleich groß ist, und daß infolgedessen in zwei Metallen, in denen die gleiche Menge Röntgenstrahlen absorbiert wird, verschieden große Wärmemengen frei werden. Bumstead benützt zu seinen Versuchen die Metalle Zink und Blei. Die Dicken derselben gleicht er so ab, daß die Röntgenstrahlen, die durch das Zink oder durch das Blei noch hindurchdringen, einen Ionisationsstrom von gleicher Stärke hervorrufen. Die

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 18. p. 991. 1905.

2) H. A. Bumstead, Phil. Mag. 11. p. 292. 1906.

Dicke von dem Bleiblech betrug 0,80 mm, von dem Zinkblech 0,81 mm.

Da die Wärmewirkung der Röntgenstrahlen nur sehr geringfügig und schwer meßbar ist, so verwendet Bumstead ein *Radiometer*, das in folgender Weise für seinen Zweck konstruiert ist:

Den beiden Metallblechen gegenüber sind die beiden Radiometerflügel aus Aluminiumfolie an einem Quarzfaden aufgehängt. Der Betrag der Drehung wird mit Spiegel und Skala abgelesen. Die beiden Bleche sind mit Aluminiumfolie belegt, um dieselbe Beschaffenheit der Oberfläche und auf diese Weise gleiche äußere Wärmeleitung zu erhalten. Sie sind in einem der drei Ausschnitte einer Hartgummischeibe befestigt, welche mit einer elektromagnetischen Vorrichtung um ihre Achse gedreht werden kann. So lassen sich nacheinander verschiedene Bleche prüfen. Das Instrument befindet sich unter einem Glassturz, aus dem die Luft bis zum Optimum der Wirkung ausgepumpt wird.

Die Versuche, die mit diesem Instrument angestellt werden, ergeben nun, daß bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen in dem Blei etwa doppelt so viel Wärme erzeugt wird, als in dem Zink. Alle Fehlerquellen, die einen Einfluß haben könnten, werden mit großer Sorgfalt in der Arbeit diskutiert und es wird gezeigt, daß sie für das Resultat ohne Belang sind. Dieser Effekt wäre von größter Bedeutung sowohl für alle Untersuchungen über die Energie der Röntgenstrahlen als auch überhaupt für unsere Kenntnis von der Umwandelbarkeit der chemischen Elemente.

Einer Anregung von Hrn. Geheimrat Wien folgend habe ich nun die Bumsteadschen Versuche einer Nachprüfung unterzogen und bin dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt.

Zur Messung der Temperaturerhöhung verwendete ich *Thermosäulen*, und zwar im ersten Teil der Arbeit zwei Wismut-Antimonsäulen des Würzburger Instituts, später eine besonders konstruierte Säule, die im folgenden beschrieben wird. Der Thermostrom wurde mit einem Paschenschen Galvanometer gemessen, das bei etwa  $5,5 \Omega$  mit einer Empfindlichkeit von etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  Amp./Skt. benutzt wurde. Da das Galvanometer seine Empfindlichkeit häufig änderte, wurde dieselbe

unmittelbar vor jedem Versuch neu bestimmt. Die Schwingungsdauer des (35 mg schweren) Magnetsystems betrug 6–8 Sek. Alle stromführenden Teile waren sorgfältig gegen ungewollte Thermostrome geschützt: das Galvanometer stand, in Watte eingewickelt, in einem Zinkblechzylinder, die Leitungen lagen in Bergmannrohren und die Thermosäulen waren in dem innersten von drei Weißblechkästchen untergebracht, deren Vorderwand aus Aluminiumfolie von 0,02 mm Dicke bestand. Dieselben waren gegenseitig durch Watte thermisch isoliert, und, wie die Bergmannrohre, durch die Wasserleitung zur Erde abgeleitet.

Das Induktorium von Ernecke war für 40 cm Schlagweite gebaut und wurde mit einem Turbinenunterbrecher der A. E.-G. benutzt, der pro Sekunde etwa 100 Unterbrechungen machte. Von dem Induktor führten zwei etwa 3 m lange blanke Kupferdrähte zu einer neuen Röntgenröhre mit Palladiumregenerierung.

#### I. Versuche mit den beiden Wismut-Antimon-Thermosäulen.

Von den beiden Thermosäulen hatte die eine 30, die andere 42 Wismut-Antimonelemente. Der Widerstand der ersten betrug  $2,3 \Omega$ , der zweiten  $2,7 \Omega$ . Die letztere hatte ein etwas größeres Volumen. Es war eine Vorrichtung getroffen, daß die beiden Säulen sowohl einzeln verwendet als auch gegeneinander geschaltet werden konnten.

Auf die Vorderfläche jeder Säule wurde das absorbierende Blech, ein quadratisches Stückchen von 1,7 cm Seitenlänge, mit einer dünnen Gummischnur aufgedrückt. Zwischen Blech und Säule kam eine Zwischenlage, welche die Aufgabe hatte, einen Nebenschluß der einzelnen Thermoelemente durch das Blech zu verhindern, jedoch der Ausbreitung der in dem Blech entwickelten Wärme auf die Thermosäule möglichst geringen Widerstand entgegenzusetzen. Von zehn verschiedenen Materialien, die zu diesem Zweck untersucht wurden, erwies sich am vorteilhaftesten *Seidenpapier*, das mit *Paraffinöl* getränkt war.

Wurden nun die beiden Thermosäulen, zunächst ohne aufgesetzte Bleche, gegeneinander geschaltet und befand sich das Galvanometer in dem Stromkreis, so zeigte sich bei der Bestrahlung mit dem Licht einer Glühlampe folgendes: Es

entstand mit Beginn der Bestrahlung eine Ablenkung des Galvanometers nach den großen Zahlen (gleich überwiegende Erwärmung der kleineren Säule), die nach etwa 10" ein Maximum erreichte, nach etwa 30" durch Null hindurch zu negativen Werten übergang (gleich überwiegende Wirkung der größeren, empfindlicheren Säule) und sich nach etwa 2' einer Grenzlage genähert hatte. Durch einen Nebenschluß zu der empfindlicheren Säule ließ sich wohl die endgültige Einstellung verändern, nicht aber die Schwankung der Kurven in den ersten zwei Minuten verkleinern.

Diese Schwankung rührte vermutlich von der verschiedenen Wärmekapazität der beiden Säulen her, und ich befestigte daher zunächst das *Zinkblech*, das eine etwa neunmal so große Wärmekapazität besaß wie das Bleiblech, vor der *kleinen*, das Bleiblech vor der größeren Säule.

Dadurch wurde die Richtung der Ablenkungen schon umgekehrt, und man konnte also durch Variation der Dicke der Bleche eine möglichst geringe Schwankung erzeugen. Die Bleche, mit denen die Versuche mit Röntgenstrahlen gemacht wurden, waren so ausprobiert, daß bei der Bestrahlung mit *Licht* zunächst eine Ablenkung entstand, deren Richtung einer Erwärmung des Bleies entsprach, die nach etwa 15" ihr Maximum gleich 20 Proz. des unkompensierten Ausschlages erreichte und nach etwa 30" auf Null zurückging. Das Zinkblech war 1,50 mm dick, das Bleiblech 3,56 mm. Bei allen Versuchen waren die Bleche auf der Vorderseite berußt. Kontrollversuche zeigten, daß die Röntgenstrahlen, die in dem Zinkblech noch nicht zur Absorption gelangen, vollständig zu vernachlässigen sind.

Die Röntgenstrahlen waren von mittlerer Intensität und Härte. Die Röhre arbeitete unter diesen Bedingungen mit sehr zufriedenstellender Gleichmäßigkeit. Da der Induktor durch seine magnetischen Wirkungen die Nullage des Galvanometers veränderte, so wurde er bei jedem Versuch so lange in Betrieb gesetzt, bis das Galvanometer wieder zur Ruhe gekommen war. Dann erst wurde ein Bleiblech fortgezogen, das die Strahlung bis dahin von den Säulen abhielt. Die Exposition dauerte 30"; der unkompensierte Ausschlag infolge der Erwärmung des Zinkbleches durch Röntgenstrahlen betrug in



dieser Zeit etwa 70 Skt. Eine fast ebenso große Ablenkung war nach den Angaben Bumsteads bei der Kompensation zu erwarten. Bei meinen Versuchen fand ich jedoch dieselben Verhältnisse wie bei der Bestrahlung der Bleche mit dem Licht einer Glühlampe.

Der Gang eines Versuches ist nach dem oben Gesagten selbstverständlich: Nachdem die gewünschte Schaltung der Thermosäulen gemacht und — was sich fast vor jedem Versuch nötig erwies — das Galvanometer frisch astasiert war, wurde die Galvanometerempfindlichkeit bestimmt und dann die Wanderung des Skalenbildes alle 15" abgelesen und notiert. Schien die Wanderung genügend langsam, so wurde das Induktorium in Betrieb gesetzt, die neue Ruhelage notiert und die Bleche exponiert. Als Beispiel möchte ich Versuch 15 anführen.

Vorperiode		Induktor in Betrieb		Exposition
0"	45,60	105"	38,1	
15	,15	120	36,2	
30	,21	135	37,7	
45	46,12	150	39,7	
60	,30			
75	45,70	(Exposition von 105" bis 135")		

Ausschlag nach den kleinen Zahlen bedeutet hierbei: überwiegende Erwärmung des Bleies, Ausschlag nach den großen Zahlen: überwiegende Erwärmung des Zinkes, bzw. größere Empfindlichkeit von dessen Thermosäule. Genau wie bei den Versuchen mit Licht entsteht also in der ersten Hälfte der Bestrahlungszeit eine Ablenkung nach den kleinen Zahlen, die nach etwa 15" ihr Maximum erreicht und in der zweiten Hälfte bis auf Null abnimmt. Es wurden diese Versuche mehrfach wiederholt und ergaben stets dasselbe Resultat. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Experimentes ist also die bei der Absorption der Röntgenstrahlen entstehende Wärmeentwicklung von derselben Art wie bei Licht. Der Umstand, daß die Röntgenstrahlen in tieferen Schichten absorbiert werden als die Lichtstrahlen kann, bei der Dicke der angewandten Metallplatten von keinem nennenswerten Einfluß sein.

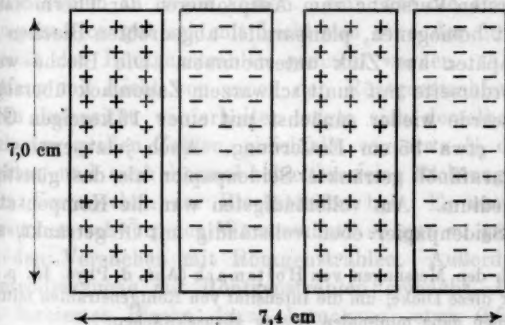


## II. Versuche mit der Differentialthermosäule.

Da nun einerseits die Empfindlichkeit der Anordnung eine nicht besonders große war, andererseits infolge der verschiedenen Empfindlichkeit und Wärmekapazität der beiden Thermosäulen vielleicht doch irgendwelche Fehlerquellen dieses Resultat nur vortäuschen konnten, so entschloß ich mich, eine möglichst symmetrisch gehaltene Thermosäule für diesen Zweck neu zu konstruieren, bei der beide „Pole“ der Strahlung zugekehrt waren.

Diese Thermosäule bestand aus Eisen-Konstantanelementen, Drähten von 1 mm Durchmesser, die U-förmig gebogen waren, so daß die geraden und die ungeraden Lötstellen bestrahlt werden konnten. Diese Drahtbügel waren durch eine durchlöchernte Hartgummiplatte gesteckt, und die Enden, die ca. 1 cm weit vorstanden, fortlaufend verlötet. Eine Thermosäule bestand aus 12 Reihen von je 18 Lötstellen und hatte etwa das Ansehen einer Bürste. Die Lötstellen wurden dann gemeinsam plan geschliffen, so daß ein ebenes Blech alle gleichmäßig berührte. Endlich wurde eine seidene Schnur zwischen die Reihen gesteckt und alle Drähte sorgfältig lackiert. Es wurden zwei derartige Thermosäulen gefertigt und hintereinander geschaltet. Die eine hatte 3,4, die andere 3,7  $\Omega$ .

Bezeichnet man mit + die Lötstellen, deren Erwärmung, einen Ausschlag nach den großen Zahlen gibt, mit – diejenigen, die das Galvanometer nach den kleinen Zahlen ablenken, so läßt sich folgende Zeichnung von der der Strahlung zugekehrten Fläche der Thermosäule machen:



Bei dieser Anordnung ist die Entfernung von der Mitte einer + Fläche zu der Mitte der entsprechenden - Fläche klein gegen die Entfernung Antikathode  $\rightarrow$  Thermosäule = 11 cm. Wenn daher die Säule in dem Blechkasten auch etwas schräg zu dem axialen Röntgenstrahl steht, so hat das keinen merklichen Einfluß auf das Resultat.

Die Schwierigkeit, die in der Verschiedenheit der spezifischen Wärmen von Zink und Blei liegt, wurde (nach einem Vorschlag von Hrn. Dr. Harms) auf folgende Weise umgangen: Es wurden vier Streifen von 0,75 mm dicken Zinkblech<sup>1)</sup> hergestellt und auf jeden ein entsprechender Streifen von 0,27 mm dicken Bleiblech mit der ganzen Fläche mit möglichst wenig Zinn aufgelötet. Diese furnierten Streifen zeigten sich in ihrer Wärmekapazität nicht merklich voneinander verschieden. Je nachdem aber, ob man einen derartigen Streifen mit der Blei- oder mit der Zinkseite den Röntgenstrahlen aussetzt, mußte nach Bumstead seine Temperaturerhöhung größer oder geringer sein.

Die zu prüfenden Bleche wurden mit Rahmen aus dünnem Messingblech auf die Lötstellen aufgepreßt, elektrisch von denselben isoliert. Bei dieser Anordnung kann die Thermosäule nur den *Wärmeszustand* der Blechstreifen angeben, unabhängig von dem elektrischen Zustand des Raumes, in dem sie sich befindet. — Zu den Versuchen mit Röntgenstrahlen befanden sich die Säulen wieder in dem innersten von drei, thermisch gegeneinander isolierten Weißblechkästen, deren Vorderwände aus 0,02 mm dicker Aluminiumfolie bestanden.

Die ersten Versuche zum Ausprobieren der Thermosäulen wurden mit homogenen, planparallel abgedrehten Blechen aus Messing, später aus Zink unternommen. Die Bleche waren auf der Vorderseite mit matt schwarzem Zaponlack überzogen. Bestrahlt wurde wieder zunächst mit einer 16 kerzigen Glühlampe aus etwa 35 cm Entfernung. Auch jetzt erwies sich das mit Paraffinöl getränkte Seidenpapier als das günstigste Zwischenmedium. Am vollständigsten war die Kompensation, wenn das Seidenpapier eben vollständig mit Öl getränkt, aber

1) Nach den Messungen von Holtsmark (Ann. d. Phys. 10. p. 522. 1903) genügt diese Dicke, um die Intensität von Röntgenstrahlen mittlerer Härte auf einen ganz minimalen Betrag abzuschwächen.

kein Überschuß vorhanden war. Andernfalls erhielt ich nach jedem Lockern und Neufestklebmen der Blechstreifen bei der Bestrahlung kleine Ablenkungen bald nach den großen, bald nach den kleinen Zahlen. Bei richtiger Durchtränkung erschien das Papier, wenn es mit den Blechen von den Thermosäulen abgenommen wurde, im allgemeinen matt, nur die Stellen, wo es mit den Drahtenden in Berührung gewesen war, glänzten feucht. Als ich mit homogenen Blechen eine zufriedenstellende Kompensation erlangt hatte, wurden die furnierten verwendet, und zunächst alle mit der geschwärzten Bleiseite der Lichtstrahlung zugekehrt. Sie zeigten kein abweichendes Verhalten. Endlich wurden zwei der furnierten Bleche auf der Zinkseite geschwärzt und mit der Bleiseite aufgepreßt. Die Symmetrie ist jetzt nicht mehr ganz erhalten, denn die Wärme, die an der Oberflächenschicht entwickelt wird, pflanzt sich durch das Blei anders fort, als durch das Zink. Die Versuche mit Licht zeigten jedoch, daß dieser Einfluß nicht zur Geltung kommt. Im Verlauf von mehreren Stunden änderte sich die Güte der Kompensation um höchstens 2 Proz. Um jedoch auch diesen Fehler möglichst zu eliminieren, wurden vor und nach jeder Gruppe von Röntgenstrahlenversuchen Kontrollversuche mit der Glühlampe gemacht.

Gegen die Erwartung zeigte sich bei den Versuchen mit Röntgenstrahlen eine Ablenkung, die etwa einem Fünftel der ganzen Wärmewirkung entsprach. Diese Ablenkung kehrte jedoch ihren Sinn nicht um, wenn die Bleche so vertauscht wurden, daß die mit der Bleivorderseite auf den anderen Pol der Thermosäulen zu liegen kamen. Nun war die Probe, ob die Kompensation gut sei, mit Licht von etwa der 600fachen Intensität der Röntgenstrahlen gemacht worden. Als ich diese Prüfung mit Licht von einer den Röntgenstrahlen vergleichbaren Intensität wiederholte, zeigte sich derselbe Ausschlag nach den großen Zahlen, gleichfalls von etwa  $\frac{1}{5}$  des Gesamteffektes, und auch diesmal behielt er seine Richtung und Größe beim Vertauschen der Blechstreifen bei. Es war bei diesen Versuchen schwer, den Wärmeschutz so gut zu gestalten, wie bei den Versuchen mit Röntgenstrahlen. Außerdem wurden Kontrollversuche mit Röntgenstrahlen gemacht, bei welchen die furnierten Bleche durch homogene, etwa 0,5 mm dicke

Bleibleche ersetzt waren. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich die Ablenkung nach den großen Zahlen von demselben Betrage. — Daß die Empfindlichkeiten beider Thermosäulen von der Intensität der auffallenden Strahlung, wenn diese um mehrere hundert Male anwächst, nicht ganz unabhängig ist, ist nicht weiter auffallend. Die beobachtete Ablenkung hat also durchaus nichts mit dem von Bumstead angegebenen Effekt zu tun, und da mir dieselbe für die Sicherheit des Resultates belanglos zu sein schien, so habe ich nicht mehr versucht, sie durch Hinzuschalten einiger gerader Thermoelemente zu beseitigen.

Es wurden mit dieser Anordnung folgende Versuche gemacht:

Die beiden Thermosäulen sind mit den auf der Vorderseite geschwärzten Blechstreifen bedeckt, so daß die beiden Streifen, bei denen das *Zink vorne* ist, auf den Polen liegen, die den Ausschlag nach den *großen Zahlen* geben. Etwa 4 mm vor diesen beiden Streifen befinden sich, durch eine Luftschicht getrennt, zwei Bleibleche von 3 mm Dicke, die vorläufig die Röntgenstrahlung von den + Polen abhalten sollen. Zwischen Röntgenröhre und dem äußersten Schutzkasten hängt ein 0,72 mm starkes Zinkblech. Es soll gezeigt werden, daß diese Dicke genügt, um die Röntgenstrahlen auf einen zu vernachlässigenden Bruchteil abzuschwächen.

Bei einer Bestrahlung von 30" betrug die Ablenkung bei

Versuch 17:	— 1 Skt.	} Mittel: — 0,6 Skt.
„ 18:	0 „	
„ 19:	— 0,7 „	

Nach Entfernung des Zinkbleches mit derselben Anordnung:

Versuch 20: — 104 Skt.

Nun werden die Kästen geöffnet und die Bleibleche vor den furnierten Streifen entfernt: die Säule ist jetzt in Differentialschaltung, und zwar heißt Ausschlag nach den großen Zahlen: Überwiegende Erwärmung von dem Zink. Es folgt jetzt der Kontrollversuch mit Licht, dann mehrere Versuche mit Röntgenstrahlen, endlich wieder der Kontrollversuch mit Licht. Nach einer derartigen Reihe — nach jeder Zeile in

der folgenden Tabelle — werden die Bleche vertauscht, so daß der durch einen Bumsteadeffekt bewirkte Galvanometer-ausschlag nach der anderen Seite hin erfolgen müßte. Wenn an den zur Erzeugung der Röntgenstrahlen dienenden Apparaten eine Änderung vorgenommen wird, so werden wieder zwei gleichnamige Pole der Säule mit Blei abgeschirmt, und auf neue die Gesamtablenkung durch die Wärmewirkung der Röntgenstrahlen bestimmt. Diese Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit „Ausschlag durch X-Strahlen“ bezeichnet. In der nächsten Kolumne ist angegeben, um wieviel Prozent nach den Versuchen der eine Pol der Thermosäule wärmer wird als der andere, und außerdem, welches Metall auf diesem Pol die Strahlung absorbiert. In der letzten Kolumne endlich ist das den prozentualen Angaben zukommende Gewicht nach der Zahl der jeweiligen Versuche und nach deren Güte (Ruhe des Galvanometers bei dem Versuch) angegeben.

Tabelle.

	Positiver Ausschlag bedeutet überwiegende Erwärmung von		Ausschlag durch X-Strahlen	Prozent	Gewicht
	Zink	Blei			
		Bleche vertauscht			
I	+11,0		92 mm	} Blei 6,3	2
II		+22,9			2
III	+22,3		160 mm	} Zink 1,9	4
IV		+13,0			3
V	+16,2				5
VI		+22,6	190 mm	} Blei 2,9	1½
VII	+5,7				3
VIII		+11,5			2

Bei Reihe I bis V war die Härte der Röhre ziemlich konstant und entsprach einer Schlagweite von 3 cm zwischen Messingkugeln von 5 cm Durchmesser. Reihe VI bis VIII wurden dagegen mit einer anderen, sehr harten Röhre gemacht, der eine Schlagweite von 5 bis (bei VIII) 8 cm zwischen diesen

Kugeln äquivalent war. Die Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen hat also auf das Ergebnis keinen merklichen Einfluß.

Man erkennt beim Studium der Tabelle, daß sich die Angaben Bumsteads mit diesen Resultaten durchaus nicht in Einklang bringen lassen. Nimmt man das Mittel aus den einzelnen Prozentangaben mit Berücksichtigung der Gewichte, so findet man, daß das Blei um 0,8 Proz. wärmer wird als das Zink — eine Zahl, die entschieden unter der Meßgenauigkeit liegt.

Immerhin wäre es möglich, daß ein derartig kleiner Bruchteil der Röntgenstrahlenergie dem von Bumstead untersuchten Effekt zukommt. Jedoch zeigen meine Versuche, daß dieser Effekt, wenn überhaupt vorhanden, mit der Absorptionsenergie der Röntgenstrahlen nicht vergleichbar ist und bei ihrer Messung außer Betracht gelassen werden kann.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Wien für das rege Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Würzburg, Physik. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 25. September 1907.)

## 12. Bemerkung zu der Arbeit von K. Fuchs:

### „Direkte Ableitung einiger Kapillaritätsfunktionen“<sup>1)</sup>; von G. Bakker.

In meiner Antwort an Fuchs am 7. September bemerkte ich schon, weshalb ich es *nicht* überflüssig fand, um durch eine elementare Betrachtung und auch durch die Rechnung zu zeigen, daß die totale Abweichung von dem Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht die Kapillarkonstante von Laplace gibt. Ich habe indessen die Arbeit von Fuchs gelesen und meine Meinung hat sich dadurch nicht geändert.

Fuchs findet für die Differenz der Drucke<sup>2)</sup> bzw. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht in einem Punkt:

$$-\frac{1}{15} \pi J^5 (\varrho \varrho'' - \varrho'^2),$$

wo  $J^5$  eine Konstante darstellt. Diesen Ausdruck betrachtet Fuchs als die Spannung in dem betrachteten Punkt. Hätte er mit Hilfe dieses Ausdruckes die Konstante  $H$  von Laplace berechnet, so würde er gefunden haben:

$$H = -\frac{\pi J^5}{15} \int_1^2 \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \left( \frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\} dh = \frac{2\pi J^5}{15} \int_1^2 \left( \frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh,$$

und daß dieser Ausdruck im allgemeinen, selbst nicht angenähert, den Wert der Konstante von Laplace darstellen kann, habe ich in der Zeitschr. f. physik. Chem. gezeigt.<sup>3)</sup>

Die Potentialfunktion

$$-f \frac{e^{-\frac{\lambda}{r}}}{r}$$

1) K. Fuchs, Wiener Sitzungsber. 98. p. 1862. 1889.

2) Diese Drucke bedeuten hier die „Force of Cohesion“ von Young. Vgl. „On the Cohesion of Fluids“, Phil. Trans 1805.

3) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 34. p. 178. 1900.



z. B. ( $f$  und  $\lambda$  sind Konstanten), welche ihrer Natur gemäß für die Attraktionskräfte zwischen den Volumelementen des betrachteten Agens sehr brauchbar ist und vielleicht die einfachste Funktion darstellt, welche allen Forderungen der Theorie genügt<sup>1)</sup>, gibt bei den Vernachlässigungen von Fuchs für den Wert der Kapillarkonstante von Laplace: Null.<sup>2)</sup>

Weiter möchte ich noch bemerken, daß statt von Druck<sup>3)</sup>, expansive Spannung, kontraktive Spannung und wirkliche Spannung zu reden, wie Fuchs es tut, es vielleicht einfacher ist, mit Thomas Young<sup>4)</sup> den *hydrostatischen* Druck zu betrachten als die Differenz zwischen dem expansiven Druck<sup>5)</sup> (Spannung, repulsive force von Young) und der Kohäsion (force of cohesion von Young).

Wie ich durch eine elementare Betrachtung zeigte<sup>6)</sup>, ist die Oberflächenspannung (die Konstante von Laplace) die Differenz zwischen den totalen hydrostatischen Drucken bzw. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht. Geht man also aus von der Auffassung von Young, so sieht man leicht ein, *weshalb* man die Konstante von Laplace berechnen kann als die Differenz zwischen den Kohäsionen in den genannten Richtungen. Auf *diese* Weise aber tut sich nicht die Schwierigkeit hervor, wovon Fuchs redet, wenn er auf p. 1382 l. c. sagt: „Wieder taucht die Frage auf, ob im Elemente  $\partial x \partial y \partial H$  der Druck  $p$  oder der Druck  $q$  herrscht, da doch nur einer von beiden herrschen kann, wenn Gleichgewicht vorhanden ist.“ ( $p$  und  $q$  sind bzw. die Drucke, welche das betrachtete Flüssigkeitselement pro Flächeneinheit erleidet an der oberen und an seinen vertikalen Seitenflächen.)<sup>1)</sup>

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 657. 1894 und G. Bakker, l. c. 33. p. 485. 1900.

2) G. Bakker, l. c. 34. p. 178. 1900.

3) Druck bedeutet bei Fuchs *nicht* den hydrostatischen Druck.

4) Thomas Young, „On the Cohesion of Fluids“, Phil. Trans. 1805.

5) Ich habe diesen Druck immer den thermischen Druck genannt, und van der Waals war so freundlich, diesen Namen von mir zu übernehmen.

6) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 33. p. 483. 1900.

Es macht in der Arbeit von Fuchs bisweilen den Eindruck, als ob er die *Abweichung* von dem Gesetz von Pascal mit Hilfe dieses Gesetzes selbst zeigen wollte. Nachdem Fuchs z. B. den „Druck“ auf der oberen Seite einer Flüssigkeitsschicht berechnet hat, bemerkt er (p. 1377 l. c.): „Diesen Druck pro Flächeneinheit erleidet  $n_0$  (so deutet er die betrachtete Schicht an) auf seiner oberen Fläche. Mit dieser Kraft trachtet sich also  $n_0$  horizontal auszubreiten.“

Wahrscheinlich sind es Äußerungen dieser Art, welche die Ursache sind, daß die Arbeit von Fuchs nicht die Anerkennung gefunden hat, die sie verdient.

(Eingegangen 24. September 1907.)

### 13. *Eine absolute Messung des Zeemanphänomens;* *von Anna Stettenheimer.*

(Tübinger Inaugural-Dissertation 1907.)

#### Einleitung.

Nach den bisherigen Untersuchungen scheint es, daß die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld proportional mit der Feldstärke erfolgt. Um dieses Gesetz experimentell zu prüfen, ist vor allem nötig, eine genaue Methode zur Messung magnetischer Felder zu besitzen, da die optische Messung mit großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Zugleich ergibt sich dann auch ein absoluter Wert der Proportionalitätskonstanten, mit Hilfe dessen sämtliche bisherigen relativen Messungen (z. B. die von den Herren Runge und Paschen) auf absolutes Maß zurückgeführt werden. Eine solche genaue Messung hat Hr. Färber<sup>1)</sup> ausgeführt und er zeigte, daß die Abweichungen, die die Resultate der früheren Beobachter aufweisen, wahrscheinlich auf Fehlern der Feldmessung beruhen. Um die Resultate von Hrn. Färber zu prüfen und auf höhere Feldstärken auszudehnen, wurden die folgenden Untersuchungen unternommen. Dafür war ausschlaggebend, daß inzwischen die Mittel des Instituts für solche Zwecke besser geworden waren. Besonders die Methode der Feldmessung, die mir von Hrn. Prof. Paschen zur Verfügung gestellt wurde, scheint genauer zu sein, als sie frühere Beobachter besessen haben. Auch der benutzte große Elektromagnet ist für diese Untersuchungen sehr vorteilhaft. Seine Schenkel haben einen Durchmesser von 25 cm und tragen eine Wickelung, die Ströme von 25 Amp. leicht aushalten kann. Auf den Schenkeln stehen quadratische Pole von 25 cm Kante, deren Ecken zur Vermeidung der Streuung alle sorgfältig abgerundet sind, so daß die Kraftlinien in möglichst großer Zahl zur Erzeugung des Feldes dienen. Dadurch erhält man starke, homogene Felder von großer Ausdehnung.

1) A. Färber, Über das Zeemanphänomen, Diss. Tübingen 1902.

## Die magnetische Anordnung.

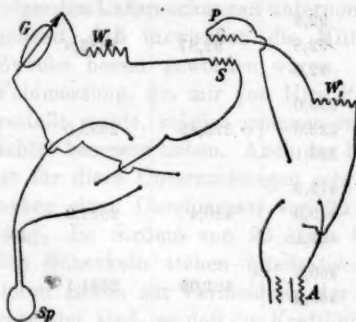
Eine Spule aus eisenfreiem  $\frac{1}{10}$  mm-Draht von 6 mm Durchmesser und 2 mm Dicke war in der Mitte des Feldes in einem Messingrohr so geführt, daß sie beim Herausfallen aus dem Felde sich genau um  $90^\circ$  drehte. In der Endlage, die sich 12 cm über der Anfangslage befand, gingen nun keine Kraftlinien mehr durch die Spule. Daher bildete die Elektrizitätsmenge, die beim Herausfallen in der Spule induziert und durch Galvanometerausschlag gemessen wurde, direkt ein Maß für die Kraftlinienzahl im Felde. Das Galvanometer war ein Deprez-d'Arsonvalgalvanometer, das die Firma Edelmann in München geliefert hatte. Sein Widerstand war  $9244 \Omega$ . Es stand ca.  $1\frac{1}{3}$  m vom Magneten entfernt. Eine Messungsreihe zeigte, daß die ballistischen Ausschläge der Stromstärke genügend angenähert proportional waren, und zwar ergaben sie im Mittel Proportionalität, so daß kein Wert darauf zu legen war, nach beiden Seiten gleiche Ausschläge zu erhalten:

Widerstand	Ausschlag			Konstante
	rechts	links	Mittel	
356,644 S.-E.	66,9	66,9	66,9	2385,9
	66,8	67,0		
256,644 S.-E.	92,9	92,8	92,87	2383,5
	93,0	92,8		
	92,9	92,8		
106,644 S.-E.	223,9	223,0	223,45	2383,0
	223,9	223,0		
	223,8	225,1		
56,644 S.-E.	421,3	419,9	420,4	2381,3
	421,1	419,9		
	421,1	419,1		
51,644 S.-E.	462,1	460,0	461,05	2381,1
	462,1	460,0		
43,144 S. E.	496,0	493,9	494,93	2382,9
	496,0	493,8		

Um von Temperaturänderungen und sonstigen äußeren Einflüssen unabhängig zu sein, wurde vor jeder Feldmessung

eine solche Empfindlichkeitsmessung gemacht und alle Ausschläge auf eine einmal angenommene Normalempfindlichkeit reduziert. Zu diesem Zweck wurde in den Galvanometerkreis noch die Sekundärspule einer wechselseitigen Induktion gelegt, deren Primärspule einen Widerstand von 6,644 S.-E. hatte. Der Primärstrom wurde durch zwei Akkumulatoren erzeugt, hinter denen noch 100 S.-E. eines Rheostaten lagen, so daß die durch Temperaturschwankungen bedingten Änderungen des Kupferwiderstandes von 6,644 S.-E. vernachlässigt werden konnten. Denn es betrug so die Änderung des Gesamt- widerstandes zwischen den äußersten vorkommenden Temperaturgrenzen weniger als  $\frac{1}{1000}$ . Es war also nur nötig, die Akkumulatorenspannung genau zu kennen und den Galvanometerausschlag des Sekundärstromes auf eine einmal angenommene Normalspannung zu reduzieren, um für jede Feldmessung die Empfindlichkeit zu erhalten.

Die Spannung der Akkumulatoren wurde durch ein Clarkelement gemessen, das durch Vergleich mit einem Weston- element als richtig befunden wurde. Für die Spannung des Clarkelementes wurde eine Tabelle für Temperaturen zwischen 10 und 20° angelegt, und die Akkumulatorenspannung durch die Kompensationsmethode damit verglichen. Als Nullinstrument diente dasselbe Galvanometer wie zu den übrigen Messungen.



Bei den höchsten Feldern wurden die Ausschläge zu groß, so daß durch Einschalten von Widerstand die Empfindlichkeit verkleinert werden mußte, was, wie eine erneute Messungsreihe zeigte, die Proportionalität des Galvanometers nicht beeinträchtigte. Die Schaltung gestaltete sich daher folgendermaßen:

Es ist  $G$  das Galvanometer,  $Sp$  die Meßspule,  $S$  die Sekundärspule der wechselseitigen Induktion,  $P$  die Primärspule derselben,  $A$  die Akkumulatorenbatterie,  $W_1$  der Rheo-

statenwiderstand von 100 S.-E. und  $W_2$  der Widerstand, der bei den höchsten Feldern vors Galvanometer geschaltet wurde.

Bei einer Feldmessung wurden z. B. folgende Operationen vorgenommen: Am Thermometer des Clarkelementes wurde  $13,6^\circ$  abgelesen, der gemeinsame Widerstand  $b$  war 5000 S.-E. und der Widerstand  $a$  im Akkumulatorenkreis mußte so lange verändert werden, bis bei 9130 S.-E. die Kompensation erreicht war. Die Spannung der Akkumulatoren war daher 4,0572 Volt. Nun wurde der Magnet erregt, die Spule hoch gezogen und die Empfindlichkeit bestimmt. Bei hohen Feldern beeinflusste nämlich die Streuung des Magneten am Orte des Galvanometers die Empfindlichkeit, so daß diese immer bei erregtem Magneten gemessen werden mußte. Dann wurde die Spule ins Feld gesetzt, und der Ausschlag des beim Herausfallen in ihr induzierten Stromes bestimmt. Dieser Ausschlag gab, multipliziert mit einer Konstanten, das Feld. Eine Messung ergab also z. B. folgende Beobachtungsreihe:

Spannung	Empfindlichkeit	Reduz. Empfindlichkeit
$13,6^\circ = 1,4357$ Volt	Ruhelage 5090	log Spannung . . . 60823
$a+b = 14130$ S.-E.	Umkehrp. Ausschl.	log Normalspannung 60909
$b = 5000$ „	7309      2219      Mittel	log Reduktionsfaktor 00086
13706	2380      2210      221,45	log Empfindlichkeit 34528
13014	7309      2219	log reduz. Empfindl. 34614
30720	2380      2210	
69897		
60823 = log Spannung		

Ausschlag des Feldes	Reduzierter Ausschlag	Feld
Ruhelage 5000	log Empfindlichkeit 34614	log Ausschlag 16940
Umkehrp. Ausschl.	log Normalempfindl. 34469	log Konstante 89261
3518      1482      Mittel	log Reduktionsfaktor 00145	log Feld . . . 00201
3518      1482	log Ausschlag . . . 17085	Feld 10050
6482      1482		Gauss
6482      1482	log reduz. Ausschlag 16940	

Um die Felder in absoluten Einheiten zu erhalten, wurden sie mit dem Feld verglichen, das in den von Hrn. Prof. Paschen beschriebenen<sup>1)</sup> Galvanometerrollen von 1 Amp. er-

1) F. Paschen, Physik. Zeitschr. 6, p. 371. 1905.

zeugt wird. Die Rollen waren vorher von Hrn. Prof. Paschen mit noch größerer Sorgfalt nochmals mit der Tangentenbussole ausgemessen worden. Es wurden drei solcher Rollenpaare benutzt. Die Vergleichung wurde mit einer Spule von 11 mm Durchmesser und 5 mm Dicke ausgeführt. In die Rollen wurde ein genau gemessener Strom geschickt und der Ausschlag des Galvanometers beim Kommutieren dieses Stromes bestimmt. Daraus und aus der bekannten Feldstärke des Spulenpaares bei 1 Amp. wird der Ausschlag des Galvanometers bei 1 Gauss erhalten.

## Messungsreihe.

Strom	Ausschlag	Ausschlag für 1 Amp.	
2,852 Amp.	131,0 (rechts)	45,93	Mittel
2,840 „	131,1 (links)	46,16	46,05
2,828 „	130,0 (rechts)	45,97	46,08
2,810 „	129,8 (links)	46,19	

Nun ist das Feld in den Galvanometerrollen nicht homogen, sondern nimmt von der Mitte aus mit wachsendem Radius ab. Es war mir angegeben worden, daß das Feld in einer Kreislinie von 10 mm Durchmesser den Wert 216,19 Gauss hat, während es in der Mitte 5 Promille größer ist. Da die benutzte Spule 11 mm Durchmesser besitzt, so kann mit genügender Genauigkeit der Mittelwert dieser beiden Feldstärken als für die Induktion wirksames Feld genommen werden. Dieser Wert ist 216,73 Gauss bei 1 Amp.

Der Wert dieses Feldes kann auch theoretisch abgeleitet werden, wenn man den Ausdruck für die Form des Feldes kennt. Nimmt man nun an, das Feld habe in der Richtung senkrecht zur Achse der Rollen die Form  $H = H_0(1 - a\rho^2)$ , so findet man denselben Wert wie bei der empirischen Bestimmung. Es ist  $H_0$  der Wert des Feldes in der Mitte und  $a$  eine Konstante, die aus obigen Daten zu  $0,0023 \frac{1}{\text{mm}^2}$  gefunden wird. Es ist nun für einen Kreisring mit dem inneren Radius  $\rho$  und dem äußeren Radius  $\rho + d\rho$  die Induktion

$$\int_0^{\rho} H_0(1 - a\rho^2) 2\pi \rho d\rho.$$



Fallen auf die Längeneinheit  $n$  Windungen, so ist die Induktion auf diese Windungen:

$$n d\rho \int_0^g H_0 (1 - a \rho^2) 2 \pi \rho d\rho.$$

Also im ganzen:

$$\int_0^R n d\rho \int_0^g H_0 (1 - a \rho^2) 2 \pi \rho d\rho = H_0 \cdot 2 \pi n \frac{R^3}{6} \left(1 - \frac{3a}{10} R^2\right).$$

Diese Induktion geht aber von einem gleichförmigen Felde

$$H = H_0 \left(1 - \frac{3a}{10} R^2\right)$$

aus. Denn es ist die Induktion des gleichförmigen Feldes  $H$ :

$$H \cdot 2 \pi n \frac{R^3}{6}.$$

Setzt man:

$$H = H_0 \left(1 - \frac{3a}{10} R^2\right),$$

so erhält man die Induktion:

$$H_0 \left(1 - \frac{3a}{10} R^2\right) \cdot 2 \pi n \frac{R^3}{6}.$$

Rechnet man den Wert für  $H$  aus, so findet man  $H = 216,82$  Gauss, was mit dem oben abgeleiteten Wert so gut wie identisch ist.

Nun ist also bei 216,73 Gauss der Ausschlag des Galvanometers 46,06 und daher bei 1 Gauss 0,21252.

Um größere Ausschläge des Galvanometers und daher größere Genauigkeit zu erhalten, wurde die Empfindlichkeit im Galvanometerkreis vermehrt. Man erhielt für die drei benutzten Rollenpaare die Werte

$$0,39495, \quad 0,39515, \quad 0,39591,$$

die im Verhältnis der Empfindlichkeiten umgerechnet beziehungsweise

$$0,21304, \quad 0,21262, \quad 0,21252$$

ergaben. Im Mittel war daher der Ausschlag des Galvanometers bei 1 Gauss 0,21267 mm.

Mit dieser Spule wurde nun ein Etalon geeicht. Dies ist ein zu einem Ring gebogener Elektromagnet. Er trägt einen 6 mm weiten Schlitz. Die Flächen seines Eisenkerns, der sich nach den Enden zu verjüngt, dienen direkt als Pole. Sie

haben einen Durchmesser von 15,5 mm. Hr. Gans hat diese Anordnung zuerst als Etalon angegeben und benutzt. Sein Feld war zwischen den Stromstärken 1,6 und 2,9 Amp. proportional der Stromstärke und darstellbar durch  $H = C \cdot J$ . Die Konstante  $C$  wurde gefunden, indem man die Vergleichsspule aus dem Feld des Etalons herausfallen ließ.

## Messungsreihe.

Strom	Ausschlag	Ausschlag bei 1 Amp.
1,640 Amp.	410,4	250,3
1,812 "	455,1	251,2
1,940 "	488,4	251,8
1,644 "	411,4	250,2
1,822 "	457,6	251,2
1,944 "	489,6	251,9

Das Feld des Etalon gab also einen Ausschlag von 251,1. Es hatte daher eine Stärke von 2362 Gauss bei 1 Amp. Diese Konstante war früher schon zweimal von Hrn. Prof. Paschen auf anderem Wege bestimmt worden und zu 2351 und 2354 gefunden worden. Meinen Messungen wurde das Mittel aus diesen drei Bestimmungen 2356 zugrunde gelegt.

Mit diesem nunmehr absolut gemessenen Etalon wurde jetzt die Feldmeßspule geeicht. Man ließ sie bei derselben Anordnung, bei der die Felder des großen Magneten gemessen wurden, aus dem Etalon herausfallen. Es ergab sich folgende Messungsreihe:

Strom	Ausschlag	Feld	Konstante
2,232 Amp.	77,33	5258	68,00
2,421 "	83,96	5704	67,94
2,892 "	100,12	6814	68,06
2,898 "	100,32	6828	68,06
2,002 "	69,30	4717	68,06
2,600 "	90,06	6126	68,02
2,808 "	97,21	6616	68,06
2,427 "	84,16	5718	67,94

Die Konstante der Spule, d. h. diejenige Größe, mit der die Ausschläge des Galvanometers zu multiplizieren sind, um

die Felder des Elektromagneten in absolutem Maß zu erhalten, ergab sich hieraus zu  $68,02 \frac{\text{Gauss}}{\text{mm Ausschlag}}$ .

Das Ampèremeter, das bei allen Strommessungen benutzt wurde, war ein Präzisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske. Es wurde durch Spannungsmessung mit dem Clarkelement geeicht und für die vorkommenden Ablesungen eine Korrektionstabelle angelegt.

*Beispiel:* Die Spannung des benutzten Clarkelementes war bei  $15,6^\circ$   $e = 1,4333$  Volt. Die Kompensation war erreicht, wenn der gemeinsame Widerstand  $w_1 = 30\,000$  S.-E. und  $w_2 = 11967$  S.-E. war. Der Strom war dann:

$$i = \frac{e(w_1 + w_2)}{w_1} = 2,0051 \text{ Amp.}$$

Dies entsprach einer Ablesung von	Tatsächlich abgelesen	Korrektion	Beigegebene Korrektion
100,25	100,1	+ 0,1	+ 0,1

Für die übrigen Ablesungen wurde:

100,12	100,0	+ 0,1	+ 0,1
80,33	80,2	+ 0,1	0,0
139,4	139,4	0,0	0,0

Es zeigte sich, daß die dem Instrument beigegebene Korrektionstabelle bei einer Ablesung falsch war.

Da die Fehler aller Zwischenmessungen in Summa den Betrag  $\frac{2}{1000}$  nicht übersteigen, hat die Feldmessung höchstens diesen Fehler.

Es wurden in der Nähe von drei verschiedenen Feldstärken Messungen gemacht, bei 10000, bei 20000 und bei 30000 Gauss. Die benutzten Polschuhe hatten konische Form mit kreisförmigen Stirnflächen von 0,9 cm Durchmesser. Die Poldistanz war anfangs 5, später 3 mm. Der Erregungsstrom des Elektromagneten variierte zwischen 1 und 25 Amp. Vor und nach jeder Aufnahme wurde die Intensität des Feldes gemessen, die durch einfache Stromregulierung gut konstant gehalten werden konnte.

## Die optische Anordnung.

Als Lichtquelle diente der elektrische Funke, der zwischen einer Zink- und einer Cadmiumelektrode parallel den Kraftlinien übersprang. Er wurde durch einen Hochspannungstransformator, der durch den Strom aus der Wechselstrommaschine gespeist wurde, erzeugt. Die Anordnung der Metalle war die von Herren Runge und Paschen angegebene.<sup>1)</sup> Um scharfe Linien zu erzeugen, wurde nach Hemsalech<sup>2)</sup> eine Kapazität parallel und eine danach abgeglichene Selbstinduktion in Serie mit dem Funken geschaltet.

Durch eine Sammellinse und eine Zylinderlinse wurde auf dem Spalt ein scharfes Bild des Funkens entworfen, und von dort gelangte das Licht in den Spektralapparat, der von Hrn. Färber eingehend beschrieben ist.<sup>3)</sup> Es wurde die Anordnung ebenso benutzt, nur war Sorge getragen, daß die Instrumente eine festere Aufstellung erhielten. Der Spalt war durch eine Eisenplatte in der Wand gehalten, der Hohlspiegel stand auf einem Betonpfeiler, das Gitter auf einem Steintisch und die Camera war auf zwei festen Holzstativen festgeklemmt. Es wurde dadurch erreicht, daß sich die Justierung während der ganzen Dauer der Versuche nicht änderte.

Daß das Feld an der Stelle, wo der Funke übersprang, das gleiche war, wie da, wo es gemessen wurde, d. h. daß es im Bereich der Spule homogen war, wurde dadurch nachgewiesen, daß man untersuchte, wie die Aufspaltung der Spektrallinien sich an den fraglichen Stellen des Feldes gestaltete. Im allgemeinen ließ man den Funken in der Mitte des Feldes überspringen, doch zu dieser Untersuchung machte man drei Aufnahmen, bei denen die Elektroden von der Mitte entfernt standen, und zwar bei der einen Platte um 3 mm in der Vertikallinie, bei der zweiten um 3 mm in der Horizontalinie, bei der dritten endlich ließ man den Funken ganz am Rande der Polschuhe überspringen. Es ergab sich, daß die

1) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Sitzung vom 10. April 1902.

2) G. A. Hemsalech, Compt. rend. 129. p. 285. 1899.

3) A. Färber, l. c.

Aufspaltung bei den beiden ersten Platten sich von der in der Mitte erhaltenen innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterschied, während sie bei der letzten Platte um 2 Proz. kleiner war. Es fand sich nämlich:

	Im Mittel aus den anderen Beob.	1. Platte, 3 mm nach oben	2. Platte, 3 mm nach außen	3. Platte, ganz außen
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 \cdot H} \cdot 10^6$	19,01	19,08	19,09	18,61

Da diese Messungen bei der größeren Poldistanz gemacht wurden, war das Feld bei allen Messungen als vollständig homogen anzusehen.

Die Platten wurden ungefähr 10 Min. exponiert, und auf jeder Platte erhielt man die Linien 4678,339 Cd; 4680,319 Zn; 4722,339 Zn; 4800,097 Cd und 4810,725 Zn.

Die Wellenlängen sind den Standards of wave lengths von Rowland entnommen. Messungen wurden nur an den beiden homologen Linien 4678 und 4680, die als Triplet erschienen, gemacht; doch zur Feststellung des Maßstabes waren auch die anderen Linien nötig. Die Abstände der Linien wurden mit einem Zeiss'schen Komparator gemessen. Es zeigte sich, daß der Maßstab im photographierten Bereich sehr genau konstant war; dies war auch zu erwarten, da in der Nähe der Gitternormalen beobachtet wurde. Die Feststellung des Maßstabes, d. h. der Zahl, die angibt, wieviel A.E. auf den Millimeter kommen, geschah in folgender Weise:

Wellenlängendifferenz in A.E.	Abstand in mm	Maßstab A.E. pro mm
Zwischen 4678,339 u. 4722,339 = 44,000	18,1398	2,4256
4800,097 = 121,758	50,1943	2,4257
4810,725 = 132,386	54,5685	2,4261
„ 4680,319 u. 4722,339 = 42,020	17,3203	2,4261
4800,097 = 119,778	49,3748	2,4259
4810,725 = 130,406	53,7490	2,4262
„ 4722,339 u. 4800,097 = 77,758	32,0545	2,4258
4810,725 = 88,386	36,4287	2,4263

Auf dieser Platte ergab sich danach der Maßstab im Mittel zu  $2,4259 \cdot 10^{-8}$ , was mit den auf den übrigen Platten gefundenen Werten zu einem Mittel von  $2,4258 \cdot 10^{-8}$  zusammen genommen wurde. Der Abstand der beiden äußeren Komponenten eines Triplets multipliziert mit dem Maßstab gibt die Aufspaltung  $\Delta\lambda$ .

Die Messungen ergaben nun folgende Resultate:

H	$\lambda = 4678,339$		$\lambda = 4680,319$	
	$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 \cdot H} \cdot 10^5$	$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 \cdot H} \cdot 10^5$
9970	0,4143	18,99	0,4152	19,01
10050	0,4160	18,92	0,4167	18,93
10210	0,4257	19,05	0,4247	18,99
23270	0,9671	18,99	0,9748	19,12
23345	0,9683	18,95	0,9734	19,03
23420	0,9770	19,06	0,9777	19,06
23640	0,9860	19,06	0,9891	19,10
31700	1,3161	18,97	1,3222	19,04
31720	1,3134	18,92	1,3153	18,93
32010	1,3302	18,99	1,3323	19,00
34910	1,4577	19,08	1,4580	19,07

Im Mittel ist:

$\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 \cdot H} \cdot 10^5$	Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtungen	Mittlerer Fehler des Resultates
4678,339	18,99	3 Promille	1 Promille
4680,319	19,03	3 1/4 Promille	1 Promille

Als Gesamtmittel erhält man daraus die Zahl  $19,01 \cdot 10^{-5}$ .

Legt man die von Hrn. Runge gefundenen<sup>1)</sup> Gesetzmäßigkeiten in den Spektren zugrunde, so ist die Aufspaltung dieser Linien doppelt so groß wie die Aufspaltung der von Runge als normale Triplets angenommenen Linien. Somit ist der Wert für normale Triplets  $9,50 \cdot 10^{-5}$  und der daraus berechnete Wert für  $e/m$  wird  $1,79 \cdot 10^7$ . Dieser Wert weicht

1) C. Runge, Physik. Zeitschr., 8. Jahrg. Nr. 8.; C. Runge u. F. Paschen, Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1902.

von den genauesten Werten für  $e/m$ , die aus den Kathodenstrahlen ermittelt wurden, weniger ab als die Werte für Kathodenstrahlen unter sich.

Es ist nun noch von Interesse, das gefundene Resultat mit dem anderer Beobachter zu vergleichen.

Wenn man das vorhandene Material auf die Zn-Linie 4680 umrechnet, findet man folgende Werte:

	Reese <sup>1)</sup>	Kent <sup>2)</sup>	Blythwood u. Marchant <sup>3)</sup>	Färber <sup>4)</sup>	Gehrcke u. Baeyer <sup>5)</sup>	Lohmann <sup>6)</sup>	Verf.
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 \cdot H} \cdot 10^5$	17,0	16,8	17,2	18,13	20,6 21,5	18,25	19,01

Die Werte für die Messungen der Herren Gehrcke und Baeyer sind aus den beiden Werten für  $e/m$  abgeleitet, das die Verfasser aus der Aufspaltung der Hg-Linie 491 gebildet haben. Da die beiden Werte schon unter sich so stark differieren, will die Abweichung vom Wert 19,01 nicht sehr viel besagen; außerdem bezieht sich die Messung auf ein Feld von der Größe 1160 Einh.

Der Wert 18,25 ist aus Hrn. Lohmanns Messungen an den Hg-Linien 5790 und 5769 abgeleitet, indem für die von Hrn. Lohmann selbst angeführten Aufspaltungen der Herren Runge und Paschen der Wert 18,13 zugrunde gelegt ist. Dagegen ergibt sich nach Runge unter Annahme der neuen Rungeschen Gesetze aus dem Gesamtmaterial der Lohmannschen Messungen  $e/m = 1,75$  statt meines Wertes 1,79.

Was die Abweichung von Hrn. Färbers Wert betrifft, so dürfte wohl vor allem der Grund darin liegen, daß der bei diesen Messungen benutzte Elektromagnet homogene Felder

1) H. M. Reese, *Astrophys. Journ.* 12. 1900.

2) N. A. Kent, *Astrophys. Journ.* 13. 1901.

3) Lord Blythwood u. E. Marchant, *Phil. Mag.* 49. 1900.

4) A. Färber, l. c.

5) E. Gehrcke u. O. v. Baeyer, *Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.*, 8. Jahrg. Nr. 20.

6) W. Lohmann, *Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens*, Diss. Halle 1907.



von so großer Ausdehnung liefert. Außerdem benutzte Hr. Färber zur Zwischenmessung eine Wismutspirale, deren Temperaturkoeffizient eine Unsicherheit gibt.

Der Wert 19,01 scheint einen äußersten Fehler von 13/1000 nicht zu übersteigen, da die optische Messung einen äußersten Fehler von 5 Promille und die Feldmessung einen äußersten Fehler von 8 Promille hat.

Legt man den Wert 19,01 zugrunde, so ergibt sich für das Feld, das den Messungen der Herren Runge und Paschen zugrunde liegt, der Wert 22950 Gauss.

Nach der Fertigstellung dieser Arbeit erschien von P. Weiss und A. Cotton eine Untersuchung<sup>1)</sup>, die sich dasselbe Ziel gesetzt hatte. Ihr Resultat differiert von dem meinigen um  $1\frac{1}{2}$  Proz. Da der äußerste Fehler meiner Messungen 13 Promille beträgt und der der beiden Verfasser nach den vorliegenden Daten noch größer zu sein scheint, worauf Hr. Paschen in seiner Veröffentlichung in der Physik. Zeitschr. Nr. 16, bereits hingewiesen hat, so liegen die beiden Resultate beinahe innerhalb der Fehlergrenzen.

Die vorliegenden Untersuchungen sind von Winter 1905/06 bis Winter 1906/07 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Aufsicht von Hrn. Prof. Paschen unternommen worden. Im Winter 1906/07 hat sich Hr. P. Gmelin daran beteiligt.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1) P. Weiss u. A. Cotton, Journ. de Phys., Juin 1907.

(Eingegangen 2. Oktober 1907.)

lass  
zur  
kon  
frag  
daß  
der  
sich

daß  
z. B.  
und  
Kon  
mag

(1)

Ebe  
zerle  
auf  
wer  
auf

(2)

wo  
ein

wo

(3)

#### 14. Zur Cohnschen Elektrodynamik; von R. Gans.

Unter diesem Titel hat Hr. Laue<sup>1)</sup> eine Note erscheinen lassen, die er mir liebenswürdigerweise bereits in der Korrektur zur Verfügung stellte. Auf dem Dresdener Naturforscherkongreß haben wir Gelegenheit gehabt, eingehender über die fraglichen Punkte zu sprechen, und sind übereingekommen, daß ich noch einige Bemerkungen hinzufüge, damit die Stellung der Cohnschen Theorie zur Lorentzschen möglichst deutlich sich ergäbe.

Aus der Linearität der Lorentzschen Gleichungen folgt, daß die Felder mehrerer Elektronen sich einfach superponieren, z. B. auch das „innere“ Feld eines beliebig bewegten Elektrons und das „äußere“ Feld der Elektronen, welche sich auf einem Kondensator befinden bzw. das Magnetfeld eines Elektromagneten hervorrufen wie bei den Kaufmannschen Versuchen.

Es ist also

$$(1) \quad \begin{cases} \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_i + \mathfrak{E}_a, \\ \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_i + \mathfrak{H}_a, \end{cases}$$

Ebenso kann nach Lorentz die Kraft in zwei Summanden zerlegt werden, von denen der eine  $\mathfrak{f}_i$  als „Kraft des Elektrons auf sich selbst“, der andere  $\mathfrak{f}_a$  als äußere Kraft angesprochen werden kann. Denn wenden wir die Gleichung für die Kraft auf die Volumeinheit

$$(2) \quad \mathfrak{f} = \varrho \mathfrak{E} + \varrho \left[ \frac{w}{c}, \mathfrak{H} \right],$$

wo  $\varrho = \text{div } \mathfrak{E}$  ist, auf eine im Elektron befindliche Volumeinheit an, so wird

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{f}_i + \mathfrak{f}_a,$$

wo

$$(3) \quad \begin{cases} \mathfrak{f}_i = \text{div } \mathfrak{E}_i \cdot \mathfrak{E}_i + \text{div } \mathfrak{E}_i \left[ \frac{w}{c}, \mathfrak{H}_i \right], \\ \mathfrak{f}_a = \varrho \mathfrak{E}_a + \varrho \left[ \frac{w}{c}, \mathfrak{H}_a \right] \end{cases}$$

1) M. Laue, Ann. d. Phys. 23. p. 991. 1907.

ist.  $f_i$  hängt nur von den Feldstärken des Elektrons selbst ohne Vorhandensein eines äußeren Feldes ab, weil an der Stelle des Elektrons  $\text{div } \mathfrak{E}_a = 0$  ist.

Nun läßt sich  $f_i$  auf die bekannte Form bringen

$$(4) \quad f_i = - \frac{d\mathfrak{G}}{dt}.$$

Die rein elektromagnetisch begründete Dynamik des starren Elektrons setzt

$$\int f_i dS = 0,$$

d. h.

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \int \mathfrak{G} dS = \int \varrho \left\{ \mathfrak{E}_a + \left[ \frac{w}{c}, \mathfrak{H}_a \right] \right\} dS.$$

$\int \mathfrak{G} dS$  hängt nur von Größen ab, die durch das Elektron selbst und seine Bewegung gegeben sind; die Form der linken Seite zeigt, daß die Kraft sich aus einer Bewegungsgröße ableiten läßt, und es folgt die Existenz einer Masse bei quasi-stationären Bewegungen, die außer vom Radius und der Ladung des Elektrons nur von seiner Geschwindigkeit abhängig ist.

Ganz anders liegt der Sachverhalt nach der Cohnschen Theorie:

Erstens superponieren sich das Feld des Elektrons und die äußeren Felder (des Kondensators bzw. des Elektromagneten) im allgemeinen nicht. Darauf weist Hr. Laue eingehend hin. Dann superponieren sich die Kräfte auch nicht (das habe ich bereits bemerkt<sup>1)</sup>), so daß man nicht in der Lage ist, die wirkende Kraft in zwei Summanden zu zerlegen, von denen der eine die Kraft des Elektrons auf sich selbst, der andere die äußere Kraft darstellt.

Zweitens aber existiert nach Cohn keine elektromagnetische Bewegungsgröße, wie aus der Cohnschen Form der Kraft auf die Volumeinheit<sup>2)</sup> folgt; diese lautet bis auf die fiktiven Spannungen:

$$(6) \quad - \frac{d\mathfrak{G}}{dt} - \frac{1}{2} [\mathfrak{G}, \text{rot } w] + \mathfrak{G} \text{ div } w - (\text{def } w) \mathfrak{G}.$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 18. p. 184—185. 1905.

2) E. Cohn, Berliner Ber. 53. p. 1414. 1904. Gl. (26); siehe auch R. Gans, l. c. p. 184. Gl. (20) und die Bemerkung unten auf der Seite. Hier ist auch die Bedeutung des Symbols  $(\text{def } w)$  gegeben.

Der erste Term hat allerdings genau die Form wie bei Lorentz, die anderen drei Terme verschwinden sowohl im Elektron, wo  $w$  die Geschwindigkeit eines starren Körpers ist, als im Vakuum, wo  $w = 0$  ist, aber in der Übergangsschicht, in der  $w$  sehr schnell aber stetig von der Geschwindigkeit des starren Elektrons auf Null übergehen muß, können  $\text{rot } w$ ,  $\text{div } w$ ,  $\text{def } w$  nicht gleichzeitig verschwinden; dort liefern die letzten drei Terme endliche Beiträge zur Kraft, da zwar das Volumen der Übergangsschicht unendlich klein, aber  $\text{rot } w$ ,  $\text{div } w$  und  $\text{def } w$  wenigstens zum Teil unendlich groß sind.

Da in der Übergangsschicht sowohl  $\mathcal{G}$  als  $w$  sich sehr schnell verändern, so ist die Kraft nicht einmal bestimmt, wenn man nicht extra angibt, in welcher Weise die willkürliche Übergangsschicht sich bewegen soll, was bei Lorentz unnötig ist, da bei ihm die Kraft auf ungeladene Körper Null ist, während bei Cohn nur die Kraft auf ungeladene ruhende Körper verschwindet.<sup>1)</sup>

Daraus folgt, daß im allgemeinen auf Grund der Cohnschen Theorie überhaupt keine elektromagnetische Masse existiert, und nicht, daß sie zwar existiert, aber vom äußeren Felde abhängig ist.

Die Schlußbemerkung des Hrn. Laue, daß im allgemeinen auf Grund der Cohnschen Theorie die Möglichkeit einer Dynamik des Elektrons nicht bewiesen sei, will Hr. Laue so verstanden wissen, daß die Analogie zur gewöhnlichen Mechanik nicht existiert, denn die Nichtsuperposition der Felder und das Fehlen einer Masse ist natürlich kein Widerspruch in sich und spricht nicht gegen die Möglichkeit einer Dynamik.

Ja, sie läßt sich sogar auf dieselbe Grundgleichung aufbauen wie bei Lorentz

$$(7) \quad \int \mathfrak{f} \delta \mathfrak{s} dS = 0,$$

welche aussagt, daß das Elektron sich so bewegt, daß die virtuelle Arbeit der Kräfte verschwindet, wenn  $\delta \mathfrak{s}$  eine virtuelle Verschiebung bedeutet. Allerdings folgt aus (7) nur

$$(8) \quad \mathfrak{F} = \int \mathfrak{f} dS \quad \text{und} \quad \mathfrak{N} = \int [\mathfrak{r}, \mathfrak{f}] dS$$

1) E. Cohn, l. c. p. 1414 letzter Abschnitt.

für die Gesamtkraft und das Drehmoment, wenn alle Volumenelemente, an denen Kräfte angreifen, starr miteinander verbunden sind. Das ist aber nach Cohn wegen der Eigenschaften der Übergangsschicht nicht der Fall. Das habe ich bei der Berechnung der Kräfte auf einen Kondensator im Vakuum nicht genügend beachtet.<sup>1)</sup>

Die longitudinale Masse habe ich nach der Cohnschen Theorie aus der Energie eines mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Elektrons abgeleitet<sup>2)</sup>, da Hr. W. Wien<sup>3)</sup> gemeint hatte, daß bei stationärer Bewegung eines geladenen Körpers die Cohnschen Differentialgleichungen direkt in die eines ruhenden Körpers übergehen, und nur eine magnetische Wirkung, dem Biot-Savartschen Gesetz entsprechend, übrig bleibe. Diese Masse hat nach obigem keine allgemeine Bedeutung, man kann von ihr sprechen, wenn Kräfte nicht-elektromagnetischen Ursprunges auf ein Elektron wirken. Die transversale Masse, die ich am Ende der Arbeit erwähnt habe, existiert überhaupt nicht.

Wenn demnach die Cohnsche Theorie auch wesentlich komplizierter als die Lorentzsche erscheint, sobald es sich um die Dynamik des Elektrons handelt, und wenn auch ohne Angabe über die Bewegung der Übergangsschicht Elektron-Vakuum die Kräfte nicht bestimmt sind, so ist eine Elektrodynamik nach Cohn doch nicht prinzipiell unmöglich; allerdings weicht sie von der Dynamik unserer Mechanik noch mehr ab, als die Dynamik nach der Lorentzschen Theorie dies schon tut.

Tübingen, Physik. Institut, 25. Sept. 1907.

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 18. p. 172. 1905.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 16. p. 516. 1905.

3) W. Wien, Ann. d. Phys. 18. p. 641. 1904.

(Eingegangen 3. Oktober 1907.)

1-  
r.  
n  
r  
n  
:  
n  
it  
it  
r  
s  
s,  
a.  
s  
s  
o  
ri  
h  
h  
no  
o  
r.  
h  
ie